

В. А. КАРЖАВИН

Д Е П

РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВЯЗАННОГО АЗОТА

В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ ДЛЯ ВТУЗОВ
ДОПУЩЕНО ГЛАВНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ
УЧЕБНЫМИ ЗАВЕДЕНИЯМИ НКТП СССР

М 4138
1/282733

НКТП
СССР



РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ОНТИ □ ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА □ 1935

Настоящие расчеты предназначаются в основном в качестве учебного пособия для студентов ВТУЗ'ов при проработке ими курса технологии связанного азота.

Расчеты охватывают производство водорода, синтез аммиака и получение азотной кислоты. Каждому разделу предшествует вводная часть с кратким описанием схемы процесса.

По производству водорода приведены расчеты конверсионного и железо-парового методов.

Расчеты являются технологическими и имеют целью составление балансов и определение расходных коэффициентов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Большинство химических процессов, с которыми приходится иметь дело при производстве синтетического аммиака и азотной кислоты, протекает между газами и вследствие этого подчиняется наиболее простым законам. Поэтому технологические расчеты в рассматриваемой области в значительной степени могут быть обоснованы не на практических, а на точных физико-химических данных, определяющих условия протекания процесса в нужном направлении. Правильное применение принципов физической химии является необходимым условием при подобных расчетах.

При технологических расчетах существенное значение имеет выбор исходных данных и метода. Расчеты должны быть максимально простыми и ясными, и вместе с тем достаточно точными. Отбрасывание определенных факторов должно производиться с большой осторожностью во избежание серьезных ошибок. С другой стороны, излишнее усложнение и загромождение расчетов деталями во многих случаях не требуется и может быть вредным, так как чем проще и яснее расчет, тем меньше требуется времени для его выполнения и тем легче он может быть проверен.

Задачей настоящего руководства является дать примеры расчетов основных процессов в области технологии связанного азота, удовлетворяющих указанным положениям. Книга предназначена главным образом для студентов вузов. Производя в первый раз расчет, студенту приходится пользоваться или подобными расчетами своих товарищей, или в лучшем случае расчетами, прилагаемыми к проектам строящихся установок. Все эти материалы не всегда являются вполне удовлетворительными, а последние кроме того трудно доступны. Автор надеется, что приведенные в настоящем руководстве примеры помогут усвоению правильной методики расчетов.

За все указания на возможные ошибки и недостатки автор заранее приносит благодарность.

Значительная часть работы по составлению руководства и вся большая работа по корректированию расчетов выполнена А. В. Авдеевой.

В. Каржавин

ВВЕДЕНИЕ

Сущность технологических расчетов заключается в составлении материального и теплового балансов данного процесса. При этом в зависимости от заданных величин и других условий материальные и тепловые расчеты производятся или независимо друг от друга, или одновременно. Из материальных и тепловых балансов непосредственно выводятся материальные и энергетические расходные коэффициенты.

Выбор исходных данных при расчетах имеет очень большое значение. При этом всегда следует задаваться возможно меньшим количеством исходных данных. Точность вычислений должна немного превышать ту точность, с которой известны исходные величины. Производить расчеты со слишком большим количеством знаков является бессмысленным.

Точность определяется числом действительных цифр, а не числом их после запятой. В большинстве случаев технологических расчетов достаточна точность, даваемая счетной линейкой длиной 25 см. Расчеты следует производить с 3—4-значными цифрами и окончательно округлять полученные результаты. При сведении материальных и тепловых балансов и оценке их сходимости необходимо учитывать точность вычислений и все произведенные округления.

Расчет в большинстве случаев выгоднее вести на 1 кг или 1 м³ исходного вещества или продукта независимо от производительности и размеров аппарата, в котором процесс осуществляется. Расчеты значительно упрощаются, особенно в случае газовых реакций, если количества измерять не числом кг или м³, а числом молей. Для перехода от молярных количеств к весовым надо умножить на молекулярные веса, а для нахождения объема газов — на 22,4.

По мере хода расчета следует возможно чаще производить проверку по возможности независимыми путями, а также сравнивать полученные результаты с практическими данными. Составление материальных и тепловых балансов является до некоторой степени проверкой правильности произведенных расчетов, хотя ошибки могут компенсироваться, и при сошедшемся балансе расчет может быть неправильным.

При тепловых расчетах очень часто приходится определять теплосодержание газовой смеси при заданной температуре, или, наоборот, исходя из заданного теплосодержания, определять температуру газовой смеси. Эти расчеты производятся наиболее быстро и с большой точностью при пользовании таблицами теплосодержаний I и IA, приведенными в приложении в конце книги. В этих таблицах приведены молекулярные теплосодержания газов от 0°C, т. е. расходы тепла для нагревания 1 моля данного газа от 0°C до данной температуры.

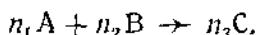
Табл. I составлена Грум-Гржимайло на основании данных по теплоемкостям Павлова. Табл. IA составлена Тейлором (Taylor) и автором, исходя из уравнений для истинных молекулярных теплоемкостей, предложенных Брианом (Bryant), который принял во внимание последние экспериментальные определения теплоемкостей и спектроскопические данные. Табл. IA является более точной, чем табл. I. Для двухатомных газов разница незначительна. Наиболее сильное расхождение наблюдается в случае метана.

При настоящих расчетах применяются обе таблицы. В тех расчетах, которые были пересчитаны после появления работ Бриана и Тейлора, применяется более точная табл. IA.

При пользовании табл. I и IA для определения теплосодержания газовой смеси при заданной температуре надо помножить число молей каждого газа на соответствующее теплосодержание и сложить. Для определения температуры газовой смеси, исходя из данного теплосодержания, надо подсчитать теплосодержание данной смеси при двух температурах, различающихся на 100° , и затем путем интерполяции определить искомую температуру.

При составлении теплового баланса данного аппарата подсчитываются количества тепла, приносимые в аппарат и уносимые из него. Эти количества тепла определяются относительно некоторой определенной температуры. В качестве последней обычно выбирается 0° . При этом все расчеты получаются наиболее простыми. При таком методе расчета тепловые эффекты химических реакций надо брать также при 0° . Принимая во внимание однако, что тепловые эффекты лишь очень незначительно изменяются с температурой, практически можно пользоваться калориметрическими данными при $+25^\circ\text{C}$.

Необходимо подчеркнуть, что при расчетах указанным путем, при определении теплосодержаний относительно 0°C , следует все тепловые эффекты химических реакций, а также теплоты конденсации и испарения брать при 0° (или практически при $+25^\circ$), а не при той температуре, при которой реакция в действительности протекает. Пересчет теплового эффекта реакции к действительной температуре является излишним. Для выяснения существующих здесь соотношений рассмотрим реакцию



Положим, что вещество A поступает при температуре t_1 , вещество B—при температуре t_2 , и в результате реакции достигается температура t , при которой уходит вещество C. Ведя расчет указанным путем, мы мысленно осуществляем следующий процесс: охлаждаем поступающие вещества A и B до 0° , проводим реакцию и нагреваем продукт реакции C до температуры t . Обозначив тепловой эффект при 0° через Q_0 и средние теплоемкости между 0° и соответствующими температурами через $c_{0-t_1}^A$, $c_{0-t_2}^B$ и c_{0-t}^C , пренебрегая потерями тепла, можем написать

$$Q_0 = n_3 \cdot c_{0-t}^C \cdot t - (n_1 \cdot c_{0-t_1}^A \cdot t_1 + n_2 \cdot c_{0-t_2}^B \cdot t_2).$$

Из этого уравнения легко определить температуру реакции t или одну из температур t_1 или t_2 , с которой должно поступать соответствующее вещество, чтобы в результате реакции получилась температура t .

Если, в отличие от указанного метода, при расчетах пользоваться

не Q_0 —тепловым эффектом при 0° , а тепловым эффектом Q_i при температуре реакции t , то уравнение принимает вид

$$Q_i = n_1 c_{t_1-t}^A (t - t_1) + n_2 c_{t_2-t}^B (t - t_2),$$

где $c_{t_1-t}^A$ и $c_{t_2-t}^B$ —средние теплоемкости между соответствующими температурами.

Из последнего уравнения также можно определить любую из температур t , t_1 или t_2 , однако этот путь является значительно более сложным по сравнению с указанным выше, так как он включает подсчет величин Q_i , $c_{t_1-t}^A \cdot (t - t_1)$ и $c_{t_2-t}^B \cdot (t - t_2)$, в то время как соответствующие величины Q_0 , $c_{0-t}^C \cdot t$, $c_{0-t_2}^B \cdot t_2$ и $c_{0-t_1}^A \cdot t_1$ берутся непосредственно из таблиц.

В тепловых расчетах и балансах обычно не имеет смысла учитывать полное теплосодержание водяного пара и вводить таким образом тепло конденсации, особенно если в рассматриваемом процессе не происходит конденсации. Даже если последняя имеет место, то также в большинстве случаев оказывается проще, определив количество конденсирующегося пара, учитывать лишь тепло, выделяющееся в действительности при конденсации.

Выбор 0°C в качестве температуры, относительно которой определяется теплосодержание, не вызывает затруднений при расчетах с водяным паром. При этом также не нужно вводить тепло конденсации, а достаточно определять лишь тепло нагрева водяного пара от 0° до данной температуры, предполагая, что пар не конденсируется.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

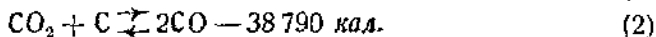
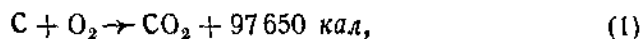
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕНЕРАТОРНОГО И ВОДЯНОГО ГАЗОВ

I. РАСЧЕТ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА

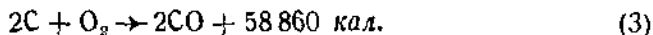
Получение генераторного и водяного газов является первой операцией при производстве синтетического аммиака из кокса. Процесс газификации основан на реакциях взаимодействия углерода с кислородом и водяным паром, приводящих к образованию окиси углерода, уголекислоты и водорода.

К чистоте азото-водородной смеси, предназначенной для синтеза аммиака, предъявляются высокие требования. Допустимая примесь окиси углерода и уголекислоты ограничивается, в зависимости от системы синтеза, сотыми и тысячными долями процента, а примесь метана — полупроцентом (0,5%). В то время как очистка сырой азото-водородной смеси от уголекислоты и окиси углерода осуществляется сравнительно легко, удаление метана представляет большие затруднения, поэтому и в исходном сырье для получения азото-водородной смеси — генераторном и водяном газах — допустимая примесь метана ограничивается 0,5%. Для получения генераторного и водяного газов с таким незначительным содержанием метана в настоящее время применяются почти исключительно высококачественные сорта кокса.

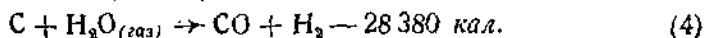
Воздух, вступающий в генератор, встречает толстый слой раскаленного кокса. В нижних частях этого слоя происходит горение углерода до уголекислоты, а в верхних частях — восстановление уголекислоты до окиси углерода:



Эти реакции в сумме дают:

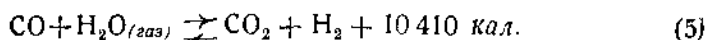


Реакция (2) является обратимой, и условия ее равновесия требуют, чтобы температура в генераторе была около 1000°. Избыток тепла, выделяющегося при генераторном процессе, используется для разложения водяного пара по реакции:



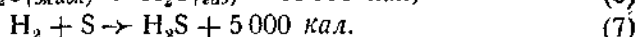
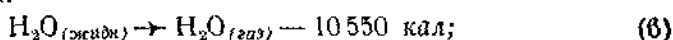
В генератор надо вводить столько водяного пара, чтобы температура понизилась до 1000°.

Кроме этих реакций, идущих в раскаленном слое кокса в нижней половине шахты генератора, в верхних слоях кокса—где температура ниже—протекает еще реакция между окисью углерода и водяным паром:



Эта реакция (равновесие водяного газа) является обратимой и имеет тем большее значение, чем больше водяного пара содержится в газовой смеси. Таким образом можно считать, что содержание углекислоты в генераторном газе определяется только реакцией (5).

В верхних частях шахты генератора, кроме реакции (5), имеют место еще реакции:



Образование небольших количеств метана в дальнейших расчетах не принимается во внимание.

Для облегчения и упрощения расчетов при переходе от весовых количеств к объемным и обратно мы будем выражать все количества не в весовых единицах, а числом граммолекул (или килограммолекул), исходя из определенного весового количества вещества, например 100 г.

Одна граммоллекула любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем: 22,4 л при 0° и 760 мм Hg. Поэтому переход от весовых к объемным отношениям делается весьма простым.

Переходим к расчету смешанного генераторного газа и применим метод, предложенный проф. В. Е. Грум-Гржимайло.

1) Топливо: донецкий металлургический кокс

Исходное количество 100 г.

Состав кокса:

	Весов. %	Число молей
C	79,20	79,20 : 12 = 6,600
H ₂	0,58	0,58 : 2 = 0,290
N ₂	0,93	0,93 : 28 = 0,033
O ₂	0,42	0,42 : 32 = 0,013
S	1,57	1,57 : 32 = 0,049
Зола	11,30	
H ₂ O	6,00	6,00 : 18 = 0,333
	100,00	

Предполагаем, что весь кислород, имеющийся в коксе, соединен с соответствующим количеством водорода в жидкую воду.

Состав кокса при этом условии:

C	6,600 моля
H ₂	0,290 — 2 · 0,013 = 0,264 »
N ₂	0,033 »
S	0,049 »
H ₂ O	0,333 + 2 · 0,013 = 0,359 »

2) Определение состава генераторного газа

Состав газа рассчитываем как для нижней половины шахты генератора (на колосниках), так и для верхней половины (в газопроводе).

	Расчет состава	На колосниках (в молях)	В газопроводе (в молях)
CO ₂	$\frac{6,600}{10} = 0,660$ моля	—	0,660
H ₂ S		—	0,049
CO		6,600	—
H ₂	$6,600 - 0,660 = 5,940$ моля	—	5,940
	Обозначим количество пара, разлагаемого на колосниках, через x		
	Получается по реакциям: C + H ₂ O _(газ) = CO + H ₂ . . . x молей CO + H ₂ O _(газ) = CO ₂ + H ₂ . . . 0,660 из кокса 0,264 $\Sigma = 0,924 + x$ молей		
	На образование H ₂ S идет . . . 0,049 $\Sigma = 0,875 + x$ молей	x	$0,875 + x$
N ₂	По реакции C + $\frac{1}{2}$ O ₂ = CO поступает в составе воздуха $\frac{3,762^*)}{2} (6,600 - x) =$ $= 12,410 - 1,881x$	$(12,410 - 1,881x)$	—
	Из кокса 0,033 $\Sigma = 12,443 - 1,881x$	—	$12,443 - 1,881x$
H ₂ O ₂	Объем сухого газа в газопроводе: CO ₂ 0,660 H ₂ S 0,049 CO 5,940 H ₂ $0,875 + x$ N ₂ $12,443 - 1,881x$ $\Sigma = 19,967 - 0,881x$		
	Принимаем влажность газа 50 г H ₂ O на 1 м ³ сухого газа или $\frac{50}{18} =$ $= 2,778$ моля на 1 моль газа. $2,778 : 44,64^{**}) = 0,0622$ моля H ₂ O. Всего H ₂ O в газе из 100 г угля $(19,967 - 0,881x) \cdot 0,0622 =$ $= 1,242 - 0,055x$	—	$1,242 - 0,055x$
	Для реакции C + H ₂ O _(газ) = CO + H ₂ необходимо x Для реакции CO + H ₂ O _(газ) = CO ₂ + H ₂ . . . 0,660 $\Sigma = 1,902 + 0,945x$		
	Имеется воды . . . 0,359 Нужно доставить . . . $1,543 + 0,945x$ На колосниках разлагается x Остается $1,543 - 0,055x$	$1,543 - 0,055x$	—

*) Отношение азота к кислороду в воздухе = $\frac{79}{21} = 3,762$.

**) В 1 м³ заключается $\frac{1}{0,0224} = 44,64$ моля.

Согласно предыдущему полагаем, что в нижней половине шахты протекают реакции (1) — (4), а в верхней половине (5) — (7). Принимаем, что в нижней половине шахты весь углерод реагирует с образованием CO и в верхней половине $\frac{1}{10}$ CO переходит в CO₂. Полагаем, что вся сера, находящаяся в коксе, переходит в газ в виде H₂S. Состав газа определяем из условия теплового баланса в нижней половине шахты генератора. Водяного пара вводим такое количество, чтобы температура в нижней половине шахты была равна 1000°.

3) Составление и решение уравнения

Считая температуру в генераторе 1000°, определим количество водяного пара, разложенного на колосниках.

CO	6,600	молей	
H ₂			x
N ₂	12,410	— 1,881	x
H ₂ O	1,543	— 0,055	x

Газ, нагретый до 1000° С, уносит тепла:

$$\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2 (19,010 - 0,881 x) \cdot 7135 = 135\,600 - 6\,280 x \text{ кал};$$

$$\text{H}_2\text{O}: (1,543 - 0,055 x) \cdot 8\,750 = 13\,500 - 480 x \text{ кал}$$

$$\Sigma = 149\,100 - 6\,760 x \text{ кал}$$

Здесь 7135 и 8750 представляют теплосодержания соответствующих газов или расход тепла для нагревания 1 моля газа от 0° до 1000° (см. табл. I в приложении).

Реакции на колосниках выделяют тепла

$$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} \dots\dots (6,600 - x) \cdot 29\,430 = 194\,200 - 29\,430 x \text{ кал}$$

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO} + \text{H}_2 \dots\dots\dots - 28\,380 x \text{ »}$$

$$\Sigma = 194\,200 - 57\,810 x \text{ кал}$$

Углерод кокса приносит тепла при 1000°:

$$6,600 \cdot 12 \cdot 0,363 \cdot 1000 = 28\,700 \text{ кал}$$

$$\text{Приход тепла} \dots\dots 222\,900 - 57\,810 x \text{ кал}$$

Составляем уравнение теплового баланса.

Количество выделенного тепла = количеству тепла, унесенному газами, + потери тепла в окружающее пространство *):

$$222\,900 - 57\,810 x = 149\,100 - 6\,760 x + 0,2 (222\,900 - 57\,810 x);$$

откуда

$$x = 0,741 \text{ моль}$$

*) Потери тепла принимаем в размере 20% от выделенного на колосниках тепла. Потери тепла всего генератора принимаем равными 40% от всего выделенного в нем тепла.

4) Состав газа в газопроводе

	молл	%
CO ₂	0,660	3,22
H ₂ S	0,049	0,24
CO	5,940	28,94
H ₂	1,616	7,88
N ₂	11,047	53,87
H ₂ O	1,201	5,85
	<u>20,513</u>	<u>100,00</u>

Парциальное давление H₂O:

$$P_{H_2O} = 0,0585 \cdot 760 = 44 \text{ мм Hg.}$$

$$\text{Точка росы} = 36^\circ.$$

5) Проверка состава генераторного газа

Количество химических элементов в 100 объемах газа:

	%	C	O ₂	H ₂	N ₂
CO ₂	3,22	3,22	3,22	—	—
H ₂ S	0,24	—	—	0,24	—
CO	28,94	28,94	14,47	—	—
H ₂	7,88	—	—	7,88	—
N ₂	53,87	—	—	—	53,87
H ₂ O	5,85	—	—	—	—
		$\Sigma = 32,16$	17,69	8,12	53,87 объемов

Количество N₂ в газе из кокса (по углероду)

$$\frac{32,16 \cdot 0,033}{6,600} = 0,16.$$

Количество N₂ из воздуха

$$53,87 - 0,16 = 53,71.$$

Количество O₂ из воздуха

$$\frac{53,71}{3,762} = 14,28.$$

Количество O₂ из воды

$$17,69 - 14,28 = 3,41.$$

Количество H₂ из воды

$$3,41 \cdot 2 = 6,82.$$

Количество H₂ из кокса

$$8,12 - 6,82 = 1,30.$$

Отношение H₂ кокса к C в газе

$$\frac{1,30}{32,16} = 0,040.$$

Отношение H₂ к C в коксе

$$\frac{0,264}{6,600} = 0,040.$$

6) Температура генераторного газа

Тепло, выделенное на колосниках

$$194\,200 - 57\,810x = +151\,100 \text{ кал}$$

$$\text{Тепло образования } \text{CO}_2 \text{ по реакции} \\ \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10\,410 \text{ кал} \dots\dots\dots 0,660 \cdot 10\,410 = + 6\,900 \text{ кал}$$

$$\text{Тепло образования } \text{H}_2\text{S} \text{ по реакции} \\ \text{H}_2 + \text{S} = \text{H}_2\text{S} + 5\,000 \text{ кал} \dots\dots\dots 0,049 \cdot 5\,000 = + 250 \text{ кал}$$

$$\text{Тепло испарения воды, содержащейся в коксе} \\ 0,359 \cdot 10\,550 = - 3\,800 \text{ кал}$$

$$\Sigma = +154\,450 \text{ кал}$$

Считая потери тепла в генераторе равным 40% от выделенного тепла, получим тепло в газе:

$$154\,450 \cdot 0,6 = 92\,700 \text{ кал.}$$

Для определения температуры генераторного газа можно, пользуясь табл. I, определить тепло нагрева газа при двух температурах и затем путем интерполяции определить искомую температуру.

Генераторный газ, нагретый до 600°, содержит тепла:

$$\text{CO}_2 \dots\dots\dots 0,660 \cdot 6\,311 = 4\,160 \text{ кал}$$

$$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 1,250 \cdot 5\,036 = 6\,290 \text{ »}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \dots\dots\dots 18,603 \cdot 4\,173 = 77\,600 \text{ »}$$

$$\Sigma = 88\,050 \text{ кал}$$

Генераторный газ, нагретый до 700°, содержит тепла:

$$\text{CO}_2 \dots\dots\dots 0,660 \cdot 7\,519 = 4\,950 \text{ кал}$$

$$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots 1,250 \cdot 5\,928 = 7\,410 \text{ »}$$

$$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \dots\dots\dots 18,603 \cdot 4\,900 = 91\,150 \text{ »}$$

$$\Sigma = 103\,520 \text{ кал}$$

$$\begin{array}{r} - 103\,520 \\ 88\,050 \\ \hline 15\,470 \end{array} \quad \begin{array}{r} - 92\,700 \\ 88\,050 \\ \hline 4\,650 \end{array}$$

$$\frac{4\,650 \cdot 100}{15\,470} = 30^\circ.$$

$$\text{Температура} = 600 + 30 = 630^\circ.$$

7) Расход первичного воздуха, поступающего в генератор:

$$12,410 - 1,881x = 11,016 \text{ моля } \text{N}_2$$

$$11,016 : 3,762 = 2,926 \text{ » } \text{O}_2 \text{ или } \frac{14,28 \cdot 20,513}{100} = 2,928$$

$$13,942 \text{ » воздуха}$$

$$\frac{13,942 \cdot 22,4}{100} = 3,12 \text{ м}^3 \text{ на 1 кг кокса при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм Hg.}$$

8) Расход пара в процентах от веса кокса:

$$1,543 + 0,945 \cdot x = 2,243 \text{ моля}$$

$$\frac{2,243 \cdot 18 \cdot 100}{100} = 40,4\%.$$

9) Количество генераторного газа в м³ из 1 кг кокса.

$$\text{Влажный газ: } \frac{20,513 \cdot 22,4}{100} = 4,60 \text{ м}^3 \text{ при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм Hg.}$$

$$\text{Сухой газ: } \frac{(20,513 - 1,201) \cdot 22,4}{100} = 4,33 \text{ м}^3 \text{ при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм Hg.}$$

10) Вес 1 м³ влажного генераторного газа.

Вес газа, полученного из 100 г кокса:

CO ₂	0,660 · 44 =	29,0 г
H ₂ S	0,049 · 34 =	1,7 »
CO	5,940 · 28 =	166,3 »
H ₂	1,616 · 2 =	3,2 »
N ₂	11,047 · 28 =	309,2 »
H ₂ O	1,201 · 18 =	21,6 »
		Σ = 531,0 г

Вес 1 м³ равен

$$\frac{531,0}{100 \cdot 4,60} = 1,15 \text{ кг.}$$

11) Материальный баланс генератора

Приход:

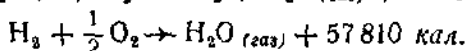
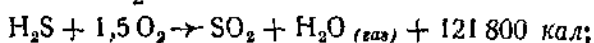
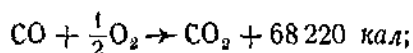
Угля поступило	100,0 г
Воздуха: N ₂	11,016 · 28 = 308,3 »
O ₂	2,926 · 32 = 93,7 »
Пара	2,243 · 18 = 40,4 »
Всего . . . 542,4 г	

Расход:

Генераторного газа получено	531,0 г
Золы	11,3 »
Всего . . . 542,3 г	

12) Теплотворная способность 1 м³ газа

Теплоты горения:



CO, сгорая, выделяет	5,940 · 68 220 =	405 400 кал
H ₂ S " " "	0,049 · 121 800 =	6 000 "
H ₂ " " "	1,616 · 57 810 =	93 400 "
		504 800 кал

Теплотворная способность равна:

$$\text{влажный газ: } \frac{504\,800}{100 \cdot 4,60} = 1\,097 \text{ Кал/м}^3$$

$$\text{сухой газ: } \frac{504\,800}{100 \cdot 4,33} = 1\,165 \text{ Кал/м}^3$$

13) Тепловой баланс генератора

Приход:

Потенциальная энергия угля:

C	6,600 · 97 850 =	+ 644 500 кал
H ₂	0,264 · 57 810 =	+ 15 300 "
S	0,049 · 69 000 =	+ 3 400 "
Испарение H ₂ O	0,359 · 10 550 =	- 3 800 "
		Всего . . . 659 400 кал

Расход:

Потенциальная энергия газа	504 800 кал	76,6 %
Физическая теплота газа	92 700 "	14,0 %
Лучеиспускание генератора	61 750 "	9,4 %
Всего	659 250 кал	100,0 %

14) Расходные коэффициенты для получения 1 м³ сухого генераторного газа

$$\text{Кокса: } \frac{1}{4,33} = 0,231 \text{ кг.}$$

$$\text{Воздуха: } 3,12 \cdot 0,231 = 0,722 \text{ м}^3.$$

$$\text{Пара: } 0,404 \cdot 0,231 = 0,093 \text{ кг.}$$

При расчете не была принята во внимание потеря углерода в золе и шлаках вследствие неполноты горения. Поэтому практический расход кокса должен быть несколько выше вычисленного. Например при содержании в золе 20% углерода расход кокса на 1 м³ водяного газа можно определить следующим образом.

Обозначим практический расход кокса через x . Тогда, пренебрегая небольшим изменением состава газа вследствие потери углерода, получим количество несгоревшего углерода:

$$\frac{x \cdot 0,113 \cdot 20}{80} = 0,028 x.$$

Следовательно количество углерода, необходимого для получения 1 м³ водяного газа, равно

$$0,231 \cdot 0,792 + 0,028 x = 0,183 + 0,028 x.$$

С другой стороны, это количество равно 0,792 x .

Таким образом

$$0,183 + 0,028 x = 0,792 x.$$

Откуда расход кокса

$$x = 0,240, \text{ или на } 4\% \text{ больше вычисленного.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Грум-Гржимайло, Пламенные печи, 1925.
2. И. Залесский, Заводские топки и печи, 1926.
3. И. Ричардс, Расчеты по металлургии, 1909.
4. N. Rambush, Modern Gas Producers.
5. H. Hermanns, Generatorgas, 1924.
6. С. Флоров, Газогенераторы, 1927.
7. Г. Тренклер, Газогенераторы, 1933.
8. Н. Костылев, Тепловые расчеты газогенераторов металлургических печей. 1933.

II. РАСЧЕТ ВОДЯНОГО ГАЗА

Обычный процесс получения водяного газа является периодическим. Толстый слой кокса, находящийся в генераторе, накаливается путем продувания через него воздуха (горячее дутье), после чего пропускается водяной пар, реагирующий с коксом с образованием CO, CO₂ и H₂ (холодное дутье). Вначале впуска пара производится промывка для удаления главной массы оставшегося в генераторе воздушного газа.

В настоящее время водяной газ на заводах синтетического аммиака получается в мощных генераторах, полностью механизированных и снабженных автоматическим управлением. Нижняя часть бо-

ковой поверхности генератора часто представляет собой водяную рубашку, которая служит для производства пара низкого давления и предотвращает налипание шлака на стенках генератора. Водяная рубашка соединяется со сборником пара низкого давления. Пар используется для питания генератора.

Во время периода горячего дутья получается газ со значительным содержанием окиси углерода, которая далее сжигается с добавляемым воздухом, и тепло продуктов горения используется для получения и перегрева пара. Физическое тепло водяного газа также используется для получения пара в паровом котле, после чего водяной газ охлаждается в скруббере, орошаемом водой, и собирается в газгольдере.

Переходим к расчету процесса получения водяного газа.

Топливо: донецкий металлургический кокс.

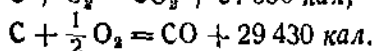
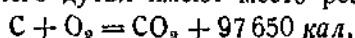
Исходное количество 100 г.

Состав кокса:

	Весов. %	Число молей	Состав после связывания O_2
C	79,20	$12 = 6,600$	$6,600$ молей
H_2	0,58	$2 = 0,290$	$0,290 - 2 \cdot 0,013 = 0,264$ »
N_2	0,93	$28 = 0,033$	$0,033$ »
O_2	0,42	$32 = 0,013$	—
S	1,57	$32 = 0,049$	$0,049$ »
Зола	11,30	—	—
H_2O	6,00	$18 = 0,333$	$0,333 + 2 \cdot 0,013 = 0,359$ »
	<u>100,00</u>		

А. Горячее дутье

При периоде горячего дутья имеют место реакции:



Расчет производим, исходя из 100 г кокса, сгорающих при периоде горячего дутья.

1) Состав газа при горячем дутье

Содержание углекислоты в газе горячего дутья зависит от интенсивности, с которой производится горячее дутье. Принимаем согласно практическим данным, что 60% углерода горит до CO_2 и 40% до CO.

Расчет состава		Состав в газопроводе
CO_2	$6,600 \cdot 0,6 = 3,960$ молей	3,960 молей
H_2S		0,049 »
CO	$6,600 \cdot 0,4 = 2,640$ молей	2,640 »
H_2O		0,359 »
H_2	$0,264 - 0,049 = 0,215$ молей	0,215 »
N_2	Требующийся для газификации кислород: $3,960 + 0,5 \cdot 2,640 = 5,280$ молей	
	Азота поступает с воздухом: $5,280 \cdot 3,762 = 19,860$ молей	
	из кокса 0,033 »	
	<u>19,893</u> молей	91,893 »

Состав газа из 100 г кокса:

	молей	%
CO ₂	3,960	14,59
H ₂ S	0,049	0,18
CO	2,640	9,73
H ₂	0,215	0,79
N ₂	19,893	73,39
H ₂ O	0,359	1,32
	<u>27,116</u>	<u>100,00</u>

2) Расход воздуха, поступающего в генератор

O ₂	5,280 моля
N ₂	19,860 »
	<u>25,140 моля</u>

$$\frac{25,140 \cdot 22,4}{100} = 5,63 \text{ м}^3/\text{кг кокса или } \frac{5,63}{0,075} = 0,927 \frac{\text{м}^3 \text{ воздуха}}{\text{м}^3 \text{ возд. газа}}$$

3) Количество газа из 1 кг кокса

$$\text{Влажный газ: } \frac{27,116 \cdot 22,4}{100} = 6,075 \text{ м}^3/\text{кг} (0^\circ, 760 \text{ мм Hg})$$

$$\text{Сухой газ: } \frac{(27,116 - 0,359) \cdot 22,4}{100} = 6,00 \text{ м}^3/\text{кг} (0^\circ, 760 \text{ мм Hg})$$

4) Вес 1 м³ газа горячего дутья

Вес газа, полученного из 100 г кокса:

CO ₂	3,960 · 44 = 174,2 г
H ₂ S	0,049 · 34 = 1,7 »
CO	2,640 · 28 = 73,9 »
H ₂	0,215 · 2 = 0,4 »
N ₂	19,893 · 28 = 557,0 »
H ₂ O	0,359 · 18 = 6,5 »
	<u>Σ = 813,7 г</u>

Вес 1 м³ равен

$$\frac{813,7}{100 \cdot 6,075} = 1,34 \text{ кг/м}^3$$

или

$$\frac{813,7}{27,116 \cdot 22,4} = 1,34 \text{ кг/м}^3$$

5) Тепло, выделяющееся при газификации 100 кг кокса

$$\text{Реакция } C + O_2 \rightarrow CO_2 \text{ дает } 3,960 \cdot 97\,630 = 386\,600 \text{ кал}$$

$$» \quad C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO \quad 2,640 \cdot 29\,430 = 77\,700 \quad »$$

$$» \quad H_2 + S \rightarrow H_2S \quad 0,049 \cdot 5\,000 = 250 \quad »$$

$$\underline{\Sigma = 464\,550 \text{ кал}}$$

Испарение воды, содержащейся в коксе:

$$0,359 \cdot 10\,550 = - 3\,800 \text{ кал}$$

$$\underline{\Sigma = + 460\,750 \text{ кал}}$$

6) Физическое тепло газа горячего дутья

Принимаем, что температура газа при выходе из генератора равна 900°.

CO + H ₂ + N ₂	22,748 · 6 381 = 145 200 кал
CO ₂	3,960 · 10 027 = 39 700 »
H ₂ S + H ₂ O	0,408 · 7 781 = 3 200 »
Σ = 188 100 кал	

7) Теплотворная способность кокса

C	6,600 · 97 650 = + 644 500 кал
H ₂	0,264 · 57 810 = + 15 300 »
S	0,049 · 69 000 = + 3 400 »
Испар. H ₂ O	0,359 · 10 550 = — 3 800 »
Всего + 659 400 кал	

8) Отвод тепла через стенки генератора

Принимаем, что генератор имеет водяную рубашку, в которой получается пар. При этом, согласно практическим данным, из 1 кг кокса, сжигаемого в генераторе, получается 0,3 кг пара в водяной рубашке.

Положим, что температура воды, поступающей в водяную рубашку, равна 10°, и что пар получается насыщенный, при 1,5 ата и с 5% влаги. В этом случае расход тепла для получения 1 кг пара равен

$$532,7 \cdot 0,95 + 111 - 10 = 607 \text{ Кал.}$$

Расход тепла для парообразования, в пересчете на 100 г сжигаемого в генераторе кокса, равен

$$\frac{607 \cdot 0,3 \cdot 1 000}{10} = 18 200 \text{ кал.}$$

Потерю тепла генератором в окружающее пространство считаем равной 6% от теплотворной способности кокса, или

$$659 400 \cdot 0,06 = 39 600 \text{ кал.}$$

Всего отводится тепла через стенки генератора

$$18 200 + 39 600 = 57 800 \text{ кал.}$$

9) Тепло, остающееся в генераторе после периода горячего дутья,

$$460 750 - 188 100 - 57 800 = 214 850 \text{ кал.}$$

10) Расход воздуха для сжигания газа горячего дутья

Газ горячего дутья сжигается с воздухом, и тепло продуктов горения используется для получения пара в паровом котле. Принимаем, что сжигание производится с избытком воздуха в 20%.

Теоретический расход кислорода для сжигания газа:

$$\begin{array}{lcl} \text{для горения CO} & \frac{2,640}{2} & = 1,320 \text{ моля } O_2 \\ * & * & \\ * & * & H_2 \quad \frac{0,215}{2} = 0,107 \quad * \quad O_2 \\ * & * & H_2S \quad \frac{0,049 \cdot 3}{2} = 0,074 \quad * \quad O_2 \\ & & \hline & & \Sigma = 1,501 \text{ моля } O_2 \end{array}$$

Практический расход кислорода:

$$1,501 \cdot 1,2 = 1,801 \text{ моля } O_2.$$

Расход азота:

$$1,801 \cdot 3,762 = 6,780 \text{ моля } N_2.$$

Расход воздуха:

$$1,801 + 6,780 = 8,581 \text{ моля.}$$

11) Проверка расхода воздуха

Количество воздуха, расходуемое для полного сжигания 100 г кокса, не должно зависеть от способа его сжигания; поэтому сумма количеств воздуха, поступающего в генератор, и воздуха, требующегося для теоретического сжигания газа горячего дутья, равная

$$25,140 + \frac{1,501}{0,21} = 32,290 \text{ моля воздуха,}$$

должна равняться количеству воздуха, требующемуся для полного сжигания исходного кокса:

$$\begin{array}{lcl} \text{для сжигания C} & & = 6,600 \text{ моля } O_2 \\ * & * & \\ * & * & H_2 \quad \frac{0,264}{2} = 0,132 \quad * \quad * \\ * & * & S \quad = 0,049 \quad * \quad * \\ & & \hline & & 6,781 \text{ моля } O_2 \end{array}$$

Воздуха для сжигания кокса требуется

$$\frac{6,781}{0,21} = 32,29 \text{ моля.}$$

12) Состав и количество продуктов горения газа горячего дутья

$$\begin{array}{lcl} CO_2 & \dots\dots\dots & 3,960 + 2,640 = 6,600 \text{ моля} \\ O_2 & \dots\dots\dots & 1,801 - 1,501 = 0,300 \text{ } \\ SO_2 & \dots\dots\dots & 0,049 \text{ } \\ N_2 & \dots\dots\dots & 19,893 + 6,780 = 26,673 \text{ } \\ H_2O & \dots\dots\dots & 0,359 + 0,049 + 0,215 = 0,623 \text{ } \\ & & \hline & & \Sigma = 34,245 \text{ моля} \end{array}$$

13) Тепло горения газа горячего дутья

$$\begin{array}{lcl} CO & \text{сгорая выделит} & \dots\dots\dots 2,640 \cdot 68\,220 = 180\,000 \text{ кал} \\ H_2 & * & \dots\dots\dots 0,215 \cdot 57\,810 = 12\,400 \text{ } \\ H_2S & * & \dots\dots\dots 0,049 \cdot 121\,800 = 6\,000 \text{ } \\ & & \hline & & \Sigma = 198\,400 \text{ кал} \end{array}$$

Теплотворная способность 1 м³ влажного газа:

$$\frac{198\,400}{100 \cdot 6,075} = 327 \text{ Кал м}^3.$$

14) Использование тепла газа горячего дутья для получения пара

Продукты сжигания газа горячего дутья пропускаются через пароперегреватель и паровой котел:

Физическое тепло газа горячего дутья	188 100 кал
Тепло горения	198 400 »

Всего . . . 386 500 кал

Принимаем, что продукты горения охлаждаются в паровом котле до 300°. Тепло, уносимое продуктами горения при 300°:

CO ₂ + SO ₂	6,649 · 2 926 = 19 450 кал
O ₂	0,300 · 2 106 = 630 »
N ₂	26,673 · 2 046 = 54 600 »
H ₂ O	0,623 · 2 461 = 1 530 »

Σ = 76 210 кал

Тепло, теряемое продуктами горения:

$$386 500 - 76 210 = 310 290 \text{ кал.}$$

Принимаем, что 85% этого тепла используется для получения и перегрева пара и 15% теряется в окружающее пространство (потеря тепла паровым котлом и газоходами).

Используется тепла

$$310 290 \cdot 0,85 = 264 000 \text{ кал.}$$

Положим, что пар в паровом котле получается под давлением 20 ат и перегревается далее до 300°.

Расход тепла для получения 1 кг перегретого пара равен

$$18 \cdot [673 + (300 - 211) \cdot 0,58] = 13 000 \text{ кал,}$$

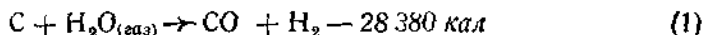
где 0,58 есть средняя теплоемкость перегретого пара между температурой насыщения при 20 ат (211°) и температурой перегрева (300°).

Получится перегретого пара

$$\frac{264 000}{13 000} = 20,3 \text{ моля.}$$

Б. Холодное дутье

При периоде холодного дутья протекают реакции:



Расчет производим, исходя из 100 г кокса, сгорающих при периоде холодного дутья.

1) Состав водяного газа

При определении состава водяного газа предполагаем, что 15% углерода сгорает до CO₂ и 85% до CO, а также что $\frac{2}{3}$ подводимого пара разлагается в генераторе, реагируя с C и CO, и $\frac{1}{3}$ пара уходит с водяным газом не разложившись. Эти соотношения зависят от температуры, реакционной способности кокса, нагрузки генератора и других условий газификации.

Расчет состава		Состав в газопроводе
CO ₂	6,600 · 0,15 = 0,990 моля	0,990 моля
H ₂ S		0,049 »
CO	6,600 — 0,990 = 5,610 моля	5,610 »
H ₂	Получается по реакциям:	
	C + H ₂ O (газ) → CO + H ₂ 6,600 моля	
	CO + H ₂ O (газ) → CO ₂ + H ₂ 0,990 »	
	из кокса 0,264 »	
	Всего . . . 7,854 моля	
	На образование H ₂ S — 0,049 моля	
	7,805 моля	7,805 »
N ₂		0,033 »
H ₂ O	Расход водяного пара:	
	для реакции C + H ₂ O → CO + H ₂ 6,600 моля	
	» » CO + H ₂ O → CO ₂ + H ₂ 0,990 »	
	7,590 моля	
	Имеется в коксе — 0,359 моля	
	Расход H ₂ O . . . 7,231 моля	
	Необходимо доставить пара:	
	$\frac{7,231 \cdot 3}{2}$ = 10,850 моля	
	Останется в водяном газе 3,619 »	3,619 »

Состав водяного газа из 100 г кокса:

	молей	Влажный газ, %	Сухой газ, %
CO ₂	0,990	5,46	6,83
H ₂ S	0,049	0,27	0,34
CO	5,610	30,98	38,71
H ₂	7,805	43,10	53,90
N ₂	0,033	0,18	0,22
H ₂ O	3,619	20,01	—
	18,106	100,00	100,00

$$P_{H_2O} = 0,2001 \cdot 760 = 152 \text{ мм Нг.}$$

Точка росы равна 62°.

В полученном водяном газе содержится 0,22% N₂. В действительности вследствие неполноты продувки паром после периода горячего дутья содержание азота достигает 2—5%.

2) Расход пара

$$\frac{10,850 \cdot 18}{100} = 1,95 \text{ кг/кг кокса.}$$

3) Количество водяного газа из 1 кг кокса

$$\text{Влажный газ: } \frac{18,106 \cdot 22,4}{100} = 4,06 \text{ м}^3/\text{кг} (0^\circ, 760 \text{ мм Hg})$$

$$\text{Сухой газ: } \frac{(18,106 - 3,619) \cdot 22,4}{100} = 3,25 \text{ м}^3/\text{кг} (0^\circ, 760 \text{ мм Hg}).$$

4) Вес 1 м³ влажного водяного газа

Вес газа, полученного из 100 г кокса:

CO ₂	0,990 · 44 = 43,6 г
H ₂ S	0,049 · 34 = 1,7 »
CO	5,610 · 28 = 157,1 »
H ₂	7,805 · 2 = 15,6 »
N ₂	0,033 · 28 = 0,9 »
H ₂ O	3,619 · 18 = 65,2 »

$$\Sigma = 284,1 \text{ г}$$

Вес 1 м³ газа равен

$$\frac{284,1}{100 \cdot 4,06} = 0,700 \text{ кг}$$

5) Расход тепла при холодном дутье

Расход тепла на реакции:

Реакция C + H ₂ O _(газ) → CO + H ₂	— 6,600 · 28 380 = — 187 300 кал
» CO + H ₂ O _(газ) → CO ₂ + H ₂	0,990 · 10 410 = + 10 300 »
» H ₂ + S → H ₂ S	0,049 · 5 000 = + 250 »
Испарение воды	— 0,359 · 10 550 = — 3 800 »

$$\Sigma = -180 550 \text{ кал.}$$

$$\text{Тепло, приносимое паром (при } 100^\circ) + 10,850 \cdot 810 = + 8 800 \text{ »}$$

$$-171 750 \text{ кал}$$

Тепло нагрева водяного газа до 700°:

CO + H ₂ + N ₂	13,448 · 4 900 = 65 900 кал
CO ₂	0,990 · 7 519 = 7 440 »
H ₂ S + H ₂ O	3,668 · 5 928 = 21 730 »

$$\Sigma = 95 070 \text{ кал}$$

Отвод тепла через стенки генератора считаем попрежнему равным
57 800 кал/100 г кокса.

Общий расход тепла при холодном дутье равен

$$171 750 + 95 070 + 57 800 = 323 900 \text{ кал.}$$

6) Соотношение количеств кокса, сгорающих при периодах горячего и холодного дутья

Положим, что из 100 г кокса, загруженного в генератор, x грамм сгорает при горячем дутье, и 100—x грамм при холодном. Составляем тепловой баланс: тепло, оставшееся в генераторе после периода горячего дутья, равно теплу, израсходованному во время периода холодного дутья, или

$$x \cdot 214 850 = (100 - x) \cdot 323 900,$$

откуда

$$x = 60,1 \text{ г.}$$

Следовательно 60,1 г кокса сгорает при горячем дутье с воздухом, и 39,9 г—при холодном дутье с паром.

7) Материальный баланс генератора

Баланс составляем на 100 г кокса, принимая во внимание оба периода—как горячего, так и холодного дутья.

Приход

Поступило:

кокса	100,0 г
воздуха при воздушном дутье	
N_2	$19,860 \cdot 0,601 \cdot 28 = 334,3$ »
O_2	$5,280 \cdot 0,601 \cdot 32 = 101,5$ »
пара при паровом дутье	$1,95 \cdot 39,9 = 77,8$ »

Всего приход 613,6 г

Расход

Получено:

Газа горячего дутья	$0,601 \cdot 813,7 = 489,0$ г
Водяного газа	$0,399 \cdot 284,1 = 113,3$ »
Золы кокса	11,3 »

Всего расход 613,6 г

8) Теплотворная способность водяного газа

CO , сгорая, выделит	$5,610 \cdot 68\,220 = 382\,600$ кал
H_2 " "	$7,805 \cdot 57\,810 = 451\,200$ »
H_2S " "	$0,049 \cdot 121\,800 = 6\,000$ »

$\Sigma = 839\,800$ кал

Теплотворная способность 1 м³:

$$\text{влажный газ: } \frac{839\,800}{100 \cdot 4,06} = 2\,070 \text{ Кал/м}^3$$

$$\text{сухой газ: } \frac{839\,800}{100 \cdot 3,25} = 2\,580 \text{ Кал/м}^3.$$

9) Тепловой баланс генератора

На 100 г кокса

Приход:

Потенциальная энергия кокса	659 400 кал	99,5%
Тепло, приносимое паром	$8\,800 \cdot 0,399 = 3\,500$ »	0,5%

Всего приход . . . 662 900 кал 100,0%

Расход:

Потенциальная энергия газа горячего дутья	$0,601 \cdot 198\,400 = 119\,200$ кал	18,0%
Потенциальная энергия водяного газа	$0,399 \cdot 839\,800 = 335\,000$ »	50,5%
Физическая теплота газа горячего дутья	$0,601 \cdot 188\,100 = 113\,000$ »	17,1%
Физическая теплота водяного газа	$0,399 \cdot 95\,070 = 37\,900$ »	5,7%
Парообразование в водяной рубашке	18 200 »	2,7%
Потеря тепла в окружающее пространство	39 600 »	6,0%

Всего расход . . 662 900 кал 100,0%

На рис. 1 приведена диаграмма, характеризующая тепловой баланс установки для получения водяного газа.

10) Использование тепла водяного газа для получения пара

Водяной газ из генератора пропускается через перегреватель и паровой котел, где используется его физическое тепло для получения пара. Принимаем, что водяной газ охлаждается в паровом котле до 300°.

Тепло водяного газа, выходящего из генератора, 95 070 кал.

Тепло водяного газа после парового котла:

CO + H ₂ + N ₂	13,448 · 2 046 =	27 500 кал
CO ₂	0,990 · 2 926 =	2 900 »
H ₂ S + H ₂ O	3,668 · 2 461 =	9 030 »
		39 430 кал

Тепло, оставляемое водяным газом в паровом котле:

$$95\,070 - 39\,430 = 55\,640 \text{ кал.}$$

Принимаем, что 85% этого тепла используется для получения и перегрева пара и 15% теряется в окружающее пространство.

Используется тепла

$$55\,640 \cdot 0,85 = 47\,400 \text{ кал.}$$

Получится перегретого пара

$$\frac{47\,400}{13\,000} = 3,6 \text{ моля}$$

11) Количество получаемого пара

При газификации 1 кг кокса получается пара:

а) В водяной рубашке генератора 0,30 кг.

б) В паровом котле:

$$\text{За счет тепла газа горячего дутья } \frac{20,3 \cdot 18 \cdot 0,601}{100} = 2,20 \text{ кг}$$

$$\text{За счет тепла водяного газа . . . } \frac{3,6 \cdot 18 \cdot 0,399}{100} = 0,26 \text{ »}$$

$$\text{Всего получается пара в паровом котле . . . } 2,46 \text{ кг}$$

12) Количества газов горячего дутья и водяного газа, получаемых из 1 кг кокса

Газа горячего дутья (сухого) 6,00 · 0,601 = 3,61 м³ (0°, 760 мм Hg)

Водяного газа (сухого) 3,25 · 0,399 = 1,30 м³ (0°, 760 мм Hg)

13) Расходные коэффициенты для получения 1 м³ сухого водяного газа

$$\text{Кокса } \frac{1}{1,30} = 0,77 \text{ кг}$$

$$\text{Воздуха } 5,63 \cdot 0,77 \cdot 0,601 = 2,60 \text{ м}^3$$

$$\text{Пара вдувается в генератор } 1,95 \cdot 0,77 \cdot 0,399 = 0,60 \text{ кг}$$

Получается пара:

$$\text{а) в водяной рубашке } 0,30 \cdot 0,77 = 0,23 \text{ кг}$$

$$\text{б) в паровом котле } 2,46 \cdot 0,77 = 1,90 \text{ »}$$

При расчете не была принята во внимание потеря углерода в золе и шлаках вследствие неполноты горения. Поэтому практически расход кокса должен быть несколько выше вычисленного. Например при содержании в золе 20% углерода расход кокса на 1 м³ водяного газа равен

$$0,77 \cdot 1,04 = 0,80 \text{ кг.}$$

(См. расчет генераторного газа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Фокин, Синтез аммиака, 1932
 2. М. Равич, Производство водяного газа и водорода, 1933.
 3. Н. Чистяков, Производство водорода и водяного газа, 1933.
-

ГЛАВА ВТОРАЯ

КОНВЕРСИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ ИЗ ПОЛУВОДЯНОГО ГАЗА

Конверсионный метод получения азото-водородной смеси из полуводяного газа является в настоящее время наиболее распространенным в промышленности синтетического аммиака. Метод заключается в окислении окиси углерода водяным паром с образованием углекислоты и водорода:



Реакция сопровождается выделением тепла в количестве 10 260 кал и протекает со скоростью, достаточной для промышленного применения при температуре 500° и в присутствии специальных катализаторов. При этой температуре однако реакция является в значительной степени обратимой, вследствие чего окисление окиси углерода не доходит до конца. Путем применения избытка водяного пара содержание окиси углерода в конвертированном газе можно понизить. Например, для того чтобы содержание окиси углерода в конвертированном газе не превышало 1 %, необходимо прибавлять 5 объемов пара на 1 объем водяного газа. Из экономических соображений водяной газ обычно конвертируется с 3 объемами пара, вследствие чего в сыром конвертированном газе остается значительное количество непрореагировавшей окиси углерода. Последняя удаляется путем промывки газа аммиачным раствором солей закисной меди.

Схема процесса конверсии полуводяного газа представлена на рис. 2.

Полуводяной газ получается обычно смешением водяного и воздушного газов в такой пропорции, чтобы после конверсии окиси углерода и очистки от CO_2 и CO получилась азото-водородная смесь состава $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$, пригодная для синтеза аммиака.

Водяной и генераторный газы по выходе из генераторов охлаждаются в скрубберах, орошаемых водой, где также удерживаются механические примеси и конденсируется избыток пара. Охлажденные газы смешиваются и направляются в газгольдер. Полуводяной газ из газгольдера 1 поступает в сатурационную башню 2, где происходит насыщение его водяным паром. Сатурационная башня представляет собой железный скруббер, наполненный насадкой. Газ проходит башню снизу вверх навстречу потоку горячей воды, нагревается за счет ее тепла и насыщается водяным паром. После сатурации на 1 объем сухого газа приходится около 1 объема пара.

Газо-паровая смесь по выходе из сатурационной башни засасывается

газодувкой 3 и направляется через смеситель 4 в теплообменники 5. В смеситель добавляется пар в таком количестве, чтобы отношение его к сухому газу было равно 3 : 1. В трех последовательно соединенных теплообменниках газо-паровая смесь нагревается за счет тепла конвертированного газа, после чего поступает в конвертор 6.

В конверторе газо-паровая смесь проходит через слой катализатора, где протекает реакция, сопровождаемая повышением температуры. Обычно в конверторе газо-паровая смесь разделяется на два параллельных потока, которые проходят отдельные слои катализатора и соединяются по выходе из конвертора. Катализатор представляет смесь окисей железа и магния, активированную окисями калия и хрома и брикетированную в небольшие таблетки.

Смесь конвертированного газа с избытком пара из конвертора направляется в теплообменники, где она, охлаждаясь, отдает свое тепло поступающей смеси. Далее тепло конвертированного газа используется в водонагревательной башне 7 для нагревания воды из сатурационной башни. В водонагревательной башне конденсируется часть избыточного пара, содержащегося в смеси. Окончательное охлаждение конвертированного газа и конденсация водяного пара производится в конденсационной башне 8, после чего сырой конвертированный газ собирается в газгольдере 9. Конденсационная башня орошается холодной водой.

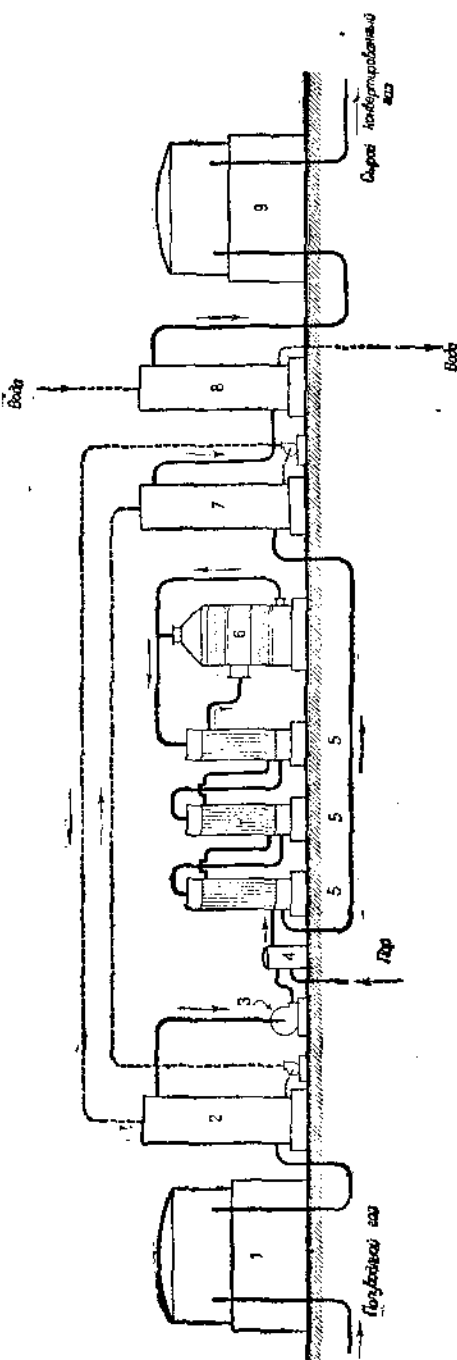


Рис. 2. Схема конверсии полуводяного газа:

1—газгольтер полуводяного газа; 2—сатурационная башня; 3—газодувка; 4—смеситель; 5—теплообменники; 6—конвертор; 7—водонагревательная башня; 8—конденсационная башня; 9—газгольтер сырого конвертированного газа.

1. РАСЧЕТ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ

Расчет произведен для полуводяного газа, получаемого путем смешивания водяного и генераторного газов, состав которых определен выше. Газы охлаждаются до 25° и содержат после этого

$$\frac{24 \cdot 100}{760} = 3,16\% \text{ H}_2\text{O},$$

где 24 есть упругость водяного пара при 25° в мм Нг.

1) Состав охлажденных газов

	Генераторный газ		Водяной газ	
CO ₂	0,660	моля 3,31%	0,990	моля 6,61%
H ₂ S	0,049	» 0,25%	0,049	» 0,33%
CO	5,940	» 29,78%	5,610	» 37,50%
H ₂	1,616	» 8,11%	7,805	» 52,18%
N ₂	11,047	» 55,39%	0,033	» 0,22%
	$\Sigma = 19,312$ моля		14,487 моля	
H ₂ O	0,630	моля*) 3,16%	0,473	моля**) 3,16%
Всего	19,942	моля 100,00%	14,960	моля 100,00%

2) Пропорция генераторного и водяного газов для получения полуводяного газа

На 1 объем генераторного газа прибавляем x объемов водяного газа. Согласно реакции конверсии, из 1 объема окиси углерода получается 1 объем водорода; поэтому сумма окиси углерода и водорода в полуводяном газе представляет максимальное количество водорода, которое можно из него получить. Практически водорода получается меньше, во-первых—вследствие неполноты конверсии окиси углерода, и во-вторых—вследствие больших потерь водорода сравнительно с азотом при отмывке углекислоты из конвертированного газа водой под давлением. Поэтому принимаем, что отношение $\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2}$ в полуводяном газе должно равняться 3,2. Следовательно:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{0,2978 + 0,0811 + (0,3750 + 0,5218)x}{0,5539 + 0,0022x} = 3,2,$$

откуда $x = 1,566$ объемов водяного газа на 1 объем генераторного газа, или для получения 100 объемов полуводяного газа необходимо смешать 61,0 объем водяного газа с 39,0 объемами генераторного газа.

3) Состав полуводяного газа

Дальнейший расчет произведен, исходя из 1 м³ сухого полуводяного газа.

$$*) \frac{100x}{19,312 + x} = 3,16;$$

$$x = \frac{19,312 \cdot 3,16}{100 - 3,16}.$$

$$**) \frac{100y}{14,487 + y} = 3,16;$$

$$y = \frac{14,487 \cdot 3,16}{100 - 3,16}.$$

Состав полуводяного газа:

	влажный, %	сухой, %	Число <i>молей</i> в 1 м ³ сухого газа
CO ₂ . . . 0,39 · 3,31 + 0,61 · 6,61 = 5,32	5,49	$\frac{5,49 \cdot 10}{22,4} = 2,45$ <i>моля</i>	
H ₂ S . . . 0,39 · 0,25 + 0,61 · 0,33 = 0,30	0,30	$\frac{0,30 \cdot 10}{22,4} = 0,13$ "	
CO . . . 0,39 · 29,78 + 0,61 · 37,50 = 34,50	35,63	$\frac{35,63 \cdot 10}{22,4} = 15,91$ <i>моля</i>	
H ₂ . . . 0,39 · 8,11 + 0,61 · 52,18 = 34,98	36,13	$\frac{36,13 \cdot 10}{22,4} = 16,13$ "	
N ₂ . . . 0,39 · 55,39 + 0,61 · 0,22 = 21,74	22,45	$\frac{22,45 \cdot 10}{22,4} = 10,02$ "	
H ₂ O 3,16	0	10,02 "	
	100,00	100,00	$\Sigma = 44,64$ <i>моля</i>

Сатурационная башня

Насыщение полуводяного газа паром, как указано выше, производится в две стадии. Вначале в сатурационной башне к 1 объему полуводяного газа прибавляется около 1 объема пара, затем добавляется еще пар, чтобы получилась смесь, содержащая на 1 объем сухого газа 3 объема пара. Горячая вода для сатурационной башни нагревается за счет тепла конвертированного газа. Вода имеет замкнутый цикл: охлажденная в сатурационной башне подается на верх водонагревательной башни, где движется навстречу конвертированному газу, поступающему из теплообменников, охлаждает его, нагреваясь при этом сама за счет физического тепла и тепла, выделяющегося при частичной конденсации избыточного водяного пара. Нагретая вода подается на верх сатурационной башни. Для возмещения небольшого расхода воды в цикле добавляется свежая вода.

При расчете процесса насыщения паром в сатурационной башне полагаем, что вода поступает в башню с температурой 90° и уходит из сатурационной башни с температурой 70°. Газ поступает в башню при температуре 25° и уходит нагретый до 85°. Взаимодействие газа и воды осуществляется по принципу противотока:

газ 25° → 85°;
вода 70° ← 90°.

4) Количество водяного пара, содержащееся в полуводяном газе после сатурации

Принимаем, что относительная влажность газа, уходящего из сатурационной башни, равна 0,9 при температуре 85° и при общем давлении 760 мм Hg.

Парциальное давление водяного пара на выходе из сатурационной башни

$$433 \cdot 0,9 = 390 \text{ мм Hg,}$$

где 433 есть давление насыщенного водяного пара.

Парциальное давление сухого газа

$$760 - 390 = 370 \text{ мм Hg.}$$

На 1 м³ сухого полуводяного газа приходится пара

$$\frac{390}{370} = 1,05 \text{ м}^3,$$

или

$$1,05 \cdot 44,64 = 46,89 \text{ моля}$$

или

$$46,89 \cdot 0,018 = 0,844 \text{ кг.}$$

5) Количество пара, находящееся в полуводяном газе при выходе из газгольдера до сатурации

Полуводяной газ поступает из газгольдера при 25° вполне насыщенный водяным паром. Парциальное давление водяного пара при 25° равно 24 мм Hg.

Парциальное давление сухого газа

$$760 - 24 = 736 \text{ мм Hg.}$$

На 1 м³ сухого газа приходится водяного пара

$$\frac{24}{736} = 0,033 \text{ м}^3$$

или

$$0,033 \cdot 44,64 = 1,47 \text{ моля}$$

или

$$1,47 \cdot 0,018 = 0,026 \text{ кг.}$$

6) Количество воды, испаряемой в сатурационной башне на 1 м³ сухого газа

$$46,89 - 1,47 = 45,42 \text{ моля}$$

или

$$0,844 - 0,026 = 0,818 \text{ кг.}$$

7) Объем газовой смеси после сатурации

Объем при 0° и 760 мм Hg:

$$1,00 + 1,05 = 2,05 \text{ м}^3.$$

Объем при 85° и 760 мм Hg:

$$\frac{2,05 \cdot (273 + 85)}{273} = 2,69 \text{ м}^3 \text{ из 1 м}^3 \text{ сухого газа.}$$

8) Расход добавочного пара

На 1 м³ сухого полуводяного газа необходимо всего 3 м³ водяного пара или

$$44,64 \cdot 3 = 133,92 \text{ моля}$$

или

$$133,92 \cdot 0,018 = 2,410 \text{ кг.}$$

После сатурационной башни газ содержит 0,844 кг.

Следовательно необходимо добавить пара

$$2,410 - 0,844 = 1,566 \text{ кг}$$

или

$$133,92 - 46,89 = 87,03 \text{ моля}$$

Таким образом насыщение в сатурационной башне составляет

$$\frac{0,844 \cdot 100}{2,410} = 35,0\% \text{ от потребного насыщения.}$$

9) Тепло газов, поступающих на сатурацию

CO_2	$2,45 \cdot 0,25 \cdot 912 =$	560 кал
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$1,60 \cdot 0,25 \cdot 810 =$	320 »
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	$42,06 \cdot 0,25 \cdot 673 =$	7070 »
		$\Sigma = 7950 \text{ кал}$

10) Тепло, уносимое газами из башни

CO_2	$2,45 \cdot 0,85 \cdot 912 =$	1900 кал
$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	$47,02 \cdot 0,85 \cdot 810 =$	32380 »
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	$42,06 \cdot 0,85 \cdot 673 =$	24050 »
		$\Sigma = 58330 \text{ кал}$

11) Тепло испарения воды

$$45,42 \cdot 10550 = 479180 \text{ кал.}$$

12) Определение расхода воды

Принимаем потери в окружающую среду 0,5% от прихода тепла (башня изолирована).

Обозначим количество циркулирующей горячей воды на 1 м³ сухого газа через x кг.

Тепло, приносимое водой	$90000 x \text{ кал}$
Общий приход тепла	$90000 x + 7950 \text{ »}$
Потери в окружающую среду	$(90000 x + 7950) \cdot 0,005 \text{ »}$

Составляем уравнение теплового баланса:

Общий приход тепла = теплу, уносимому газами + тепло испарения воды + потери в окружающую среду + тепло, уносимое водой.

$$90000x + 7950 = 58330 + 479180 + (90000x + 7950) \cdot 0,005 + (x - 0,018) \cdot 70000,$$

откуда

$$x = 24,2 \text{ кг.}$$

13) Тепловой баланс сатурационной башни

На 1 м³ сухого полуводяного газа.

Приход:

Тепло газовой смеси	7950 кал
Тепло поступающей воды	$90000 \cdot 24,2 = 2178000 \text{ »}$

$$\text{Всего . . . } 2185950 \text{ кал}$$

Расход:

Тепло, уносимое газами из башни	58330 кал	2,7%
» испарения воды	479180 »	21,9%
» уносимое водой: $(24,20 - 0,82) \cdot 70000 =$	1637000 »	74,9%
Потери в окружающую среду: $2185950 \cdot 0,005 =$	10900 »	0,5%

$$\text{Всего . . . } 2185410 \text{ кал } 100,0\%$$

Смеситель

14) Окончательное насыщение паром полуводяного газа

Газ по выходе из сатурационной башни имеет температуру 85° и насыщен на 90% водяным паром. Насыщение в башне дает только

35% нужного количества водяного пара. Полученная в сатурационной башне смесь проходит турбовентильатор. Давление всасывания незначительно отличается от атмосферного; давление нагнетания равно 1,2 *атм* или $1,2 \cdot 760 = 912$ мм Hg, где 0,2 *ат* есть сопротивление аппаратов. В газовую смесь, прошедшую турбовентильатор, дается добавочное количество водяного пара—1,566 кг на 1 м³ сухого водяного газа.

15) Температура смеси

Принимаем, что при проходе газопаровой смеси от сатурационной башни до смесителя, температура понижается на 2°, т. е. температура при входе в смеситель равна 83°.

Физическое тепло поступающей газо-паровой смеси при 83°:

$$\frac{58\,330 \cdot 83}{85} = 57\,000 \text{ кал}$$

Физическое тепло добавочного пара при 110°:

$$87,03 \cdot 810 \cdot 1,1 = 77\,500 \text{ кал}$$

Тепло, содержащееся в газо-паровой смеси = 134 500 кал

Для определения температуры газо-паровой смеси, выходящей из смесителя, определим тепло, требующееся для нагревания смеси до 100°, и сравним его с имеющимся количеством тепла.

Тепло смеси при 100°:

CO ₂	2,45 · 912 =	2 200 кал
H ₂ S + H ₂ O	134,05 · 810 =	108 600 »
CO + H ₂ + N ₂	42,06 · 673 =	28 300 »
Всего . . .		139 100 кал

Следовательно температура смеси равна

$$\frac{134\,500 \cdot 100}{139\,100} = 97^\circ.$$

16) Относительная влажность газо-паровой смеси

Парциальное давление водяного пара в смеси, при общем давлении 912 мм Hg, равно

$$\frac{3}{4} \cdot 912 = 684 \text{ мм Hg.}$$

Давление насыщенного пара при 97° равно 685 мм Hg.

Таким образом газо-паровая смесь при выходе из смесителя насыщена паром на 100%, т. е. содержит максимально возможное количество пара.

Конвертор

17) Подсчет положения равновесия

Дальнейший расчет продолжаем, исходя из 1 м³ сухого полуводного газа.

Положим, что в газовой смеси установилось равновесие. Обозна-

ив число молей прореагировавшей окиси углерода через x , получим состав газовой смеси после протекания реакции:

	Состав до реакции, молей	Состав после реакции, молей
CO_2	2,45	$2,45 + x$
H_2S	0,13	0,13
CO	15,91	$15,91 - x$
H_2	16,13	$16,13 + x$
N_2	10,02	10,02
H_2O	133,92	$133,92 - x$
	$\Sigma = 178,56$	$\Sigma = 178,56$

Парциальные давления составляющих смесь газов при равновесии будут равны:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{CO}_2} &= \frac{2,45 + x}{178,56} \text{ ат} \\
 P_{\text{H}_2\text{S}} &= \frac{0,13}{178,56} \text{ } \\
 P_{\text{CO}} &= \frac{15,91 - x}{178,56} \text{ } \\
 P_{\text{H}_2} &= \frac{16,13 + x}{178,56} \text{ } \\
 P_{\text{N}_2} &= \frac{10,02}{178,56} \text{ } \\
 P_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{133,92 - x}{178,56} \text{ }
 \end{aligned}$$

Константа равновесия реакции

$$K = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{(15,91 - x)(133,92 - x)}{(2,45 + x)(16,13 + x)}$$

Для определения числового значения константы равновесия воспользуемся следующим уравнением:

$$\begin{aligned}
 \log K &= \frac{2059,0}{T} + 1,5904 \log T - 1,817 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\
 &+ 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 8,24 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 1,5313.
 \end{aligned}$$

Это уравнение выведено Брианом*) и основано на экспериментальных данных Неймана и Келлера (Neumann и Köhler**) и Эммета и Шульца (Emmet и Shultz***). Последние являются наиболее правильными среди большого числа данных других исследователей, изучавших равновесие водяного газа.

Приведенное уравнение дает возможность вычислить числовое значение K для любой температуры. Полученные таким образом значения K приведены в табл. 1 и на рис. 3.

*) Ind. Eng. Chem., 23, 1019 (1931); «Химстрой», 4, № 2, 1448 (1932).

**) Zeit. Elektr., 34, 218 (1928).

***) Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 3249 (1929); 52, 1782, 4268 (1930); 55, 1390 (1933).

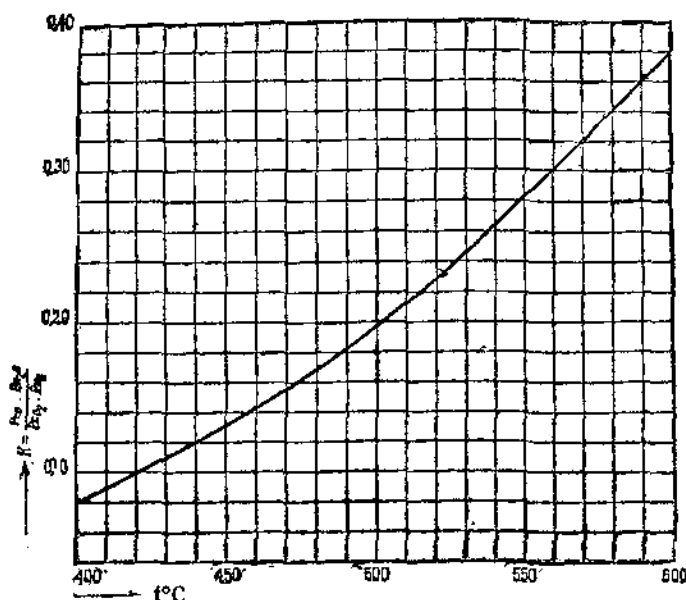


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ от температуры.

Таблица 1
Равновесие $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Температура, °C	400	450	500	550	600
$\log K$	-1,086	-0,879	-0,707	-0,551	-0,423
K	0,082	0,132	0,197	0,281	0,378

В промышленности процесс конверсии полуводяного газа производится при температуре около 500—550°. Принимаем среднюю температуру 530°. Для этой температуры константа равновесия равна $K = 0,245$. Количество прореагировавшей окиси углерода определяется из уравнения

$$\frac{(15,91 - x)(133,92 - x)}{(2,45 + x)(16,13 + x)} = 0,245,$$

откуда $x = 14,81$.

Равновесный состав газовой смеси:

	Влажный газ		Сухой газ
CO_2	17,53 моля	9,82%	29,35%
H_2S	0,13 »	0,07%	0,22%
CO	0,83 »	0,46%	1,39%
H_2	31,21 »	17,48%	52,26%
N_2	10,02 »	5,61%	16,78%
H_2O	118,84 »	66,56%	—
	$\Sigma = 178,56$ моля	100,00%	$\Sigma = 100,00\%$

18) Практический состав

На практике при работе с железным активированным катализатором, при температуре 500—550° и при объемной скорости *) около 300, считая на сухой газ до конверсии, достигается выход около 92% от равновесного. Таким образом количество прореагировавшей СО будет равно $0,92x = 13,56$ моля.

Состав практически получающегося газа:

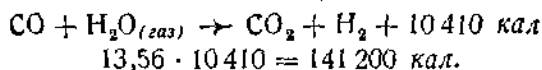
	Влажный газ		Сухой газ
CO ₂	16,01 моля	8,97%	27,51%
H ₂ S	0,13 »	0,07%	0,22%
CO	2,35 »	1,32%	4,04%
H ₂	29,69 »	16,63%	51,05%
N ₂	10,02 »	5,61%	17,21%
H ₂ O	120,36 »	67,40%	—
	$\Sigma = 178,56$ моля	100,00%	$\Sigma = 100,00\%$

19) Количество газа после конверсии (при 0° и 760 мм)

Сырого 178,56 моля или $\frac{178,56}{44,64} = 4,00$ м³

Сухого... 178,56 — 120,36 = 58,20 моля или $\frac{58,20}{44,64} = 1,30$ м³.

20) Тепло, выделяющееся при реакции



21) Тепло нагрева газов после реакции (при 530°)

CO ₂	16,01 · 5 491 = 87 900 кал
H ₂ O + H ₂ S	120,49 · 4 424 = 533 200 »
CO + H ₂ + N ₂	42,06 · 3 670 = 154 200 »
Всего . . . 775 300 кал	

22) Тепло нагрева газов до реакции

$$775\,300 - 141\,200 = 634\,100 \text{ кал.}$$

Прибавляем 1% на потерю в окружающую среду контактным аппаратом:

$$775\,300 \cdot 0,01 = 7\,753 \text{ кал.}$$

Все тепло нагрева газов до реакции:

$$634\,100 + 7\,753 \approx 641\,800 \text{ кал.}$$

Применяя обычный метод определения теплосодержания газовой смеси, получим:

газо-паровая смесь, нагретая до 400°, содержит 568 400 кал
 » » » » 500° » 715 900 »

Интерполяцией найдем, что температура, соответствующая действительному теплосодержанию газо-паровой смеси 641 800 кал, равна 450°.

До этой температуры необходимо подогреть идущий на конверсию газ в теплообменниках.

*) Объемной скоростью называется объем газа (при 0° и 760 мм), пропускаемый через 1 объем катализатора в час.

24) Тепловой баланс конвертора (на 1 м³ сухого полуводяного газа).

Приход:

Тепло, приносимое газо-паровой смесью	641 800 кал	82,0%
Тепло реакции	141 200 »	18,0%
Всего	783 000 кал	100,0%

Расход:

Тепло, уносимое газами	775 300 кал	99,0%
Потери в окружающую среду	7 750 »	1,0%
Всего	783 050 кал	100,0%

Теплообменники

Каждый агрегат аппаратов конверсии состоит из трех теплообменников и одного конвертора. Смесью полуводяного газа и пара, поступающая после насыщения в теплообменники, нагревается в них за счет тепла выходящих из конвертора газов до 450°. Теплообменники вертикальные, трубчатые. Газы, идущие на конверсию, проходят в междутрубном пространстве теплообменников, обогревающие газы проходят по трубкам.

25) Тепло конвертированного газа при выходе из теплообменников

Тепло газо-паровой смеси до конверсии при входе в теплообменники	134 500 кал
Тепло газо-паровой смеси до конверсии при выходе из теплообменников	641 800 »
Тепло газо-паровой смеси после конверсии при входе в теплообменники	775 300 »
Тепло газо-паровой смеси после конверсии при выходе из теплообменников	x »

Принимаем потерю тепла теплообменниками и газопроводами в 2% от подводимого тепла:

$$775\,300 \cdot 0,02 = 15\,500 \text{ кал.}$$

Составляем уравнение теплового баланса:

тепло, приносимое газами = теплу уносимому газами + потери

$$134\,500 + 775\,300 = 641\,800 + x + 15\,500,$$

откуда $x = 252\,500 \text{ кал.}$

26) Температура конвертированного газа при выходе из теплообменников

Применяя обычный метод определения теплосодержания газовой смеси, получим:

конвертированный газ, нагретый до 100°, содержит	140 600 кал
» » » » 200° »	283 700 »

Интерполяцией найдем, что температура, соответствующая действительному теплосодержанию конвертированного газа 252 500 кал., равна 178°. До этой температуры газ остывает при прохождении теплообменников.

Водонагревательная башня

В водонагревательной башне происходит охлаждение газо-паровой смеси и частичная конденсация водяного пара. Физическая теплота газов и теплота конденсации водяных паров используется в водонагревательной башне для подогрева остывшей при сатурации воды. Конденсат пополняет часть испарившейся в сатурационной башне воды. Недостающее количество воды пополняется холодной водой.

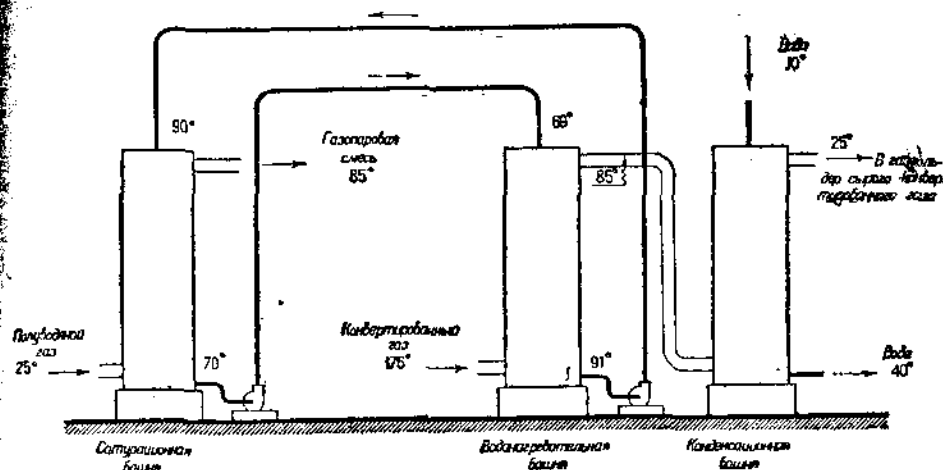


Рис. 4. Схема циркуляции газа и воды в башнях конверсии.

Дальнейший расчет продолжаем исходя из 1 м^3 сухого полуводяного газа. Принимаем, что газы остывают в трубопроводе от теплообменников до водонагревательной башни на 2° , и вода, циркулирующая в трубопроводах между сатурационной и водонагревательной башнями, остывает на 1° .

Температура воды, поступающей из сатурационной в водо- нагревательную башню	69°
Температура воды, выходящей из водонагревательной башни . .	91°
» газов при входе в водонагревательную башню . .	176°

Воды поступает при 69° . . . $24,20 - 0,818 = 23,38 \text{ кг}$

27) Приход тепла в водонагревательной башне

Тепло, приносимое газами (при 176°):

$$140\,600 + 0,76 \cdot 143\,100 = 249\,300 \text{ кал.}$$

Тепло, приносимое водой:

а) Вода из сатурационной башни $23,38 \cdot 69\,000 = 1\,613\,000 \text{ кал.}$

б) Холодная вода.

Количество добавляемой холодной воды зависит от количества сконденсировавшегося пара. Обозначая последнее через x кг, получим количество добавляемой холодной воды $0,818 - x$ кг.

Тепло, приносимое холодной водой при температуре 40°:
 $(0,818 - x) 40\,000 = 32\,720 - 40\,000 x \text{ кал}$

Всего приносится тепла водой $1\,645\,700 - 40\,000 x \text{ кал}$

Тепло конденсации водяного пара:

$$\text{Конденсируется} \dots \frac{x \cdot 1\,000}{18} = 55,6 x \text{ моля}$$

$$\text{Выделяется тепла} \dots 55,6 \cdot 10\,550 \cdot x = 587\,000 x \text{ кал}$$

Полный приход тепла в водонагревательной башне:

$$249\,300 + 1\,645\,700 - 40\,000 x + 587\,000 x = 1\,895\,000 + 547\,000 x \text{ кал.}$$

28) Расход тепла в водонагревательной башне

Обозначим температуру газов при выходе из водонагревательной башни через t .

Тепло, уносимое газами:

$$\text{CO}_2 \dots \dots \dots 16,01 \cdot 9,12 \cdot t = 146 t$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \dots \dots (120,49 - 55,6 x) \cdot 8,10 \cdot t = 976 t - 450 \cdot t \cdot x$$

$$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \dots \dots 42,06 \cdot 6,73 \cdot t = 283 t$$

$$\text{Всего} \dots \dots \dots 1\,405 t - 450 \cdot t \cdot x \text{ кал}$$

Тепло, уносимое водой (при 91°):

$$24,20 \cdot 91\,000 = 2\,201\,000 \text{ кал.}$$

Потери тепла в окружающую среду принимаем равными 0,5% от прихода тепла:

$$(1\,895\,000 + 547\,000 \cdot x) \cdot 0,005 = 9\,500 + 2\,700 x.$$

Полный расход тепла в водонагревательной башне:

$$\begin{aligned} 1\,405 \cdot t - 450 \cdot t \cdot x + 2\,201\,000 + 9\,500 + 2\,700 x = \\ = 2\,210\,500 + 1\,405 t - 450 \cdot t \cdot x + 2\,700 x. \end{aligned}$$

29) Определение количества сконденсировавшегося пара и температуры уходящих газов

Приравняв приход тепла расходу, получим уравнение:

$$1\,895\,000 + 547\,000 x = 2\,210\,500 + 1\,405 \cdot t - 450 \cdot t \cdot x + 2\,700 x$$

или, упрощая:

$$544\,300 \cdot x + 450 \cdot t \cdot x - 1\,405 \cdot t = 315\,500.$$

Для решения этого уравнения примем во внимание, что x (количество сконденсировавшегося пара) есть функция температуры уходящих газов t , так как чем ниже температура, тем больше сконденсируется пара. Принимаем, что газовая смесь при выходе из башни вполне насыщена парами воды. На 58,20 моля сухого газа приходится при выходе из башни 120,36 — 55,6 · x моля водяного пара, следовательно парциальное давление паров воды равно

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(120,36 - 55,6 \cdot x) \cdot 760}{120,36 - 55,6 \cdot x + 58,20} = \frac{(120,36 - 55,6 \cdot x) \cdot 760}{178,56 - 55,6 x} \text{ мм Hg,}$$

или

$$x = \frac{91\,500 - 178,56 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{42\,250 - 55,6 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Подставляя значение x в формулу теплового баланса, получим:

$$\frac{(544\,300 + 450 \cdot t)(91\,500 - 178,56 \cdot P_{H_2O})}{42\,250 - 55,6 \cdot P_{H_2O}} - 1\,405 \cdot t = 315\,500.$$

Употребляя таблицы упругости водяного пара и решая это уравнение подстановкой, получим:

$$t = 85,2^\circ \text{C}$$

$$P_{H_2O} = 438 \text{ мм Нг.}$$

Количество сконденсировавшегося пара

$$x = \frac{91\,500 - 178,56 \cdot 438}{42\,250 - 55,6 \cdot 438} = 0,741 \text{ кг или } \frac{741}{18} = 41,18 \text{ моля}$$

30) Количество добавляемой холодной воды
 $0,818 - 0,741 = 0,077 \text{ кг.}$

31) Тепловой баланс водонагревательной башни
 На 1 м^3 сухого полуводяного газа:

Приход:

Тепло, приносимое газами при 176°	249 300 кал
Тепло, приносимое водой:	
а) вода из сатурационной башни	1 613 000 »
б) холодная вода	$0,077 \cdot 40\,000 = 3\,100$ »
Тепло конденсации пара	$587\,000 \cdot 0,741 = 434\,800$ »
Всего	2 300 200 кал

Расход:

Тепло, уносимое газами $1\,405 \cdot 85,2 - 450 \cdot 85,2 \cdot 0,741 =$	91 200 кал
» » водой	2 201 000 »
Потери тепла в окружающую среду $9\,500 + 2\,700 \cdot 0,741 =$	11 500 »
Всего	2 303 700 кал

32) Количество газовой смеси при выходе из водонагревательной башни

$$\begin{aligned} \text{Сухого газа} & \dots\dots\dots 58,20 \text{ моля} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots 120,36 - 41,18 = 79,18 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\text{Влажного газа} \dots\dots\dots 137,38 \text{ моля или } \frac{137,38}{44,64} = 3,076 \text{ м}^3 \text{ при } 0^\circ \text{ и } 760 \text{ мм.}$$

Конденсационная башня

Из водонагревательной башни газы проходят в конденсационную башню, где происходит дальнейшее их охлаждение и конденсация пара. Газы при входе в конденсационную башню имеют температуру 85° и остывают до 25° . Вода поступает при 10° и уходит при 40° .

$$\text{Газ} \dots\dots 85^\circ \rightarrow 25^\circ;$$

$$\text{Вода} \dots\dots 40^\circ \leftarrow 10^\circ.$$

33) Количество водяного пара в газах, выходящих из конденсационной башни (при 25°)

Парциальное давление паров воды при 25° равно 24 мм Нг или $\frac{24 \cdot 100}{760} = 3,16\%$. Обозначая количество водяного пара через x , получим

$$\frac{100 \cdot x}{58,20 + x} = 3,16,$$

откуда

$$x = \frac{58,20 \cdot 3,16}{100 - 3,16} = 1,90 \text{ моля}$$

34) Приход тепла в конденсационной башне

Обозначим расход воды в конденсационной башне через x кг

Тепло, приносимое газами при 85°	91 300 кал
» » водой	10 000 x »
» конденсации водяного пара $(79,18 - 1,90) \cdot 10$	550 = 815 500 »

Всего приход тепла . . . 906 800 + 10 000 x кал

35) Расход тепла в конденсационной башне

Тепло, уносимое газами при 25°	11 130 кал
» » водой при 40° $(77,28 \cdot 0,018 + x)$	40 000 =
	= 55 700 + 40 000 x »

Всего . . . 66 830 + 40 000 x кал

36) Расход охлаждающей воды

Приравнявая приход тепла расходу, получим уравнение:

$$906 800 + 10 000 \cdot x = 66 830 + 40 000 \cdot x$$

откуда $x = 28,0$ кг.

37) Тепловой баланс конденсационной башни Приход:

Тепло, приносимое газами	91 300 кал
» » водой	$10 000 \cdot 28,0 = 280 000$ »
» конденсации пара	815 500 »

Всего . . . 1 186 800 кал

Расход:

Тепло, уносимое газами	11 130 кал
» » водой	$55 700 + 40 000 \cdot 28,0 = 1 175 700$ »

Всего . . . 1 186 830 кал

38) Количество воды, выходящее из конденсационной башни

$$28,0 + 77,28 \cdot 0,018 = 29,4 \text{ кг}$$

39) Состав и количество газовой смеси при выходе из конденсационной башни

CO ₂	16,01 моля	
H ₂ S	0,13 »	
CO	2,35 »	
H ₂	29,69 »	
N ₂	10,02 »	
Сухого газа	58,20 моля	или $\frac{58,20}{44,64} = 1,30 \text{ м}^3$
H ₂ O	1,90 »	
Сырого газа	60,10 моля	или $\frac{60,10}{44,64} \approx 1,35 \text{ м}^3$

Газ по выходе из конденсационной башни направляется в газгольдер.

40) Сводка результатов расчета процесса конверсии полуводяного газа

1 м³ сухого полуводяного газа состоит из 0,61 м³ водяного газа и 0,39 м³ генераторного газа.

Расходуется кокса:

на приготовление генераторного газа	0,39 · 0,231 = 0,090 кг
» » водяного »	0,61 · 0,77 = 0,470 »
Всего	0,560 кг

Расходуется пара:

на приготовление генераторного газа	0,39 · 0,093 = 0,036 кг
» » водяного »	0,61 · 0,60 = 0,366 »
Всего	0,402 кг

Получается неочищенного конвертированного газа:

сухого	1,30 м³ (при 0° и 760 мм)
влажного	1,35 »

Расходуется пар для конверсии 1,566 кг

Расходуется воды: 28,0 »

на конденсационную башню	28,0 »
добавка к циркулирующей воде	0,077 »

41) Баланс воды процесса конверсии

Приход:

В газе из газгольдера	0,026 кг
Добавляемый пар	1,566 »
Добавка воды	0,077 »
Всего	1,669 кг

Расход:

Превращается в водород	13,56 · 0,018 = 0,244 кг
Конденсируется в конденсационной башне 77,28 · 0,018 = 1,391 »	
Уносится с газом	1,90 · 0,018 = 0,034 »
Всего	1,669 »

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Фокин, Синтез аммиака, 1932.
2. В. Маляревский и В. Голованов, Синтез аммиака, 1930.
3. Г. Тэйлор, Производство водорода, пер. 1930.
4. М. Равич, Производство водяного газа и водорода, 1933.
5. Н. Чистяков, Производство водорода и водяного газа, 1933.

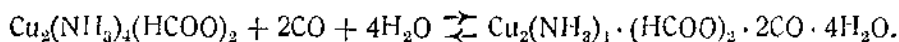
II. ОЧИСТКА СЫРОГО КОНВЕРТИРОВАННОГО ГАЗА

Для получения чистой азотоводородной смеси, сырой конвертированный газ подвергается очистке от углекислоты, сероводорода и окиси углерода. Обычно применяемый метод очистки заключается в вымывании главной массы углекислоты и сероводорода водой, абсорбции окиси углерода раствором солей закиси меди и окончательном поглощении следов оставшейся углекислоты раствором едкой щелочи. Давления, при которых производится абсорбция углекислоты и окиси углерода, не одинаковы в различных системах. При дальнейших расчетах принято, что водная промывка от углекислоты производится под давлением 16 ат,

а очистка от окиси углерода и оставшихся следов углекислоты под давлением 120 ат. Схема процесса очистки представлена на рис 5.

Конвертированный газ, сжатый последовательно в трех ступенях компрессора до 16 ат, направляется на очистку от углекислоты. Очистка производится путем промывки газа водой в скруббере, заполненном кольцами Рашига. В газе, выходящем из скруббера, остается около 0,5 % CO_2 , причем вода насыщается углекислотой на 80 %. Выйдя из скруббера, газ проходит через сепаратор и поступает в 4-ю и 5-ю ступени компрессора, где компримируется до 120 ат. Вода подается в верхнюю часть скруббера насосом, приводимым в движение с одной стороны электромотором, с другой стороны водяной турбиной. По выходе из нижней части скруббера, вода, насыщенная углекислотой, проходит через турбину, где часть ее энергии регенерируется и используется для приведения в действие насоса.

Газ, сжатый до 120 ат в 5-й ступени компрессора, проходит через холодильник и поступает на очистку от окиси углерода. Абсорбция окиси углерода производится обычно с помощью аммиачного раствора медной соли муравьиной кислоты. При этом образуется сложный неустойчивый комплекс:



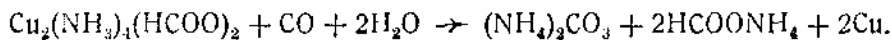
Раствор содержит от 120 до 140 г меди на литр и охлаждается до 0°. После промывки медным раствором азото-водородная смесь содержит около 0,001 % СО.

Часть углекислоты, оставшейся в воде после водной промывки, поглощается, реагируя с аммиаком, находящимся в медном растворе. Оставшиеся следы углекислоты удаляются при промывке газа 10 %-ным раствором едкого натра.

Очищенная азото-водородная смесь подвергается окончательной компрессии, после чего направляется в отделение синтеза аммиака.

Аммиачномедный раствор, насыщенный окисью углерода, подвергается регенерации, заключающейся в подогреве до 75° и охлаждении раствора. Процесс регенерации осуществляется непрерывно.

Для разложения неустойчивого соединения окиси углерода с медной солью достаточно при атмосферном давлении подогреть раствор до 75°. При нагревании окись углерода действует восстанавливающим образом на раствор солей закиси меди, причем происходит выделение металлической меди:



Эта реакция протекает быстрее при высоких температурах, при высокой концентрации медной соли и при повышенном давлении окиси углерода. Для того чтобы избежать выделения металлической меди, часть последней поддерживается в окисном состоянии. Выше 75° раствор нагревать нецелесообразно, как вследствие очень сильного восстанавливающего действия окиси углерода, так и вследствие большой упругости аммиака над раствором при этих температурах. Для поддержания части меди в окисном состоянии, во время регенерации через нагретый раствор пропускается определенный объем воздуха.

Переходим к расчету процесса очистки.

Водная промывка

1) Состав поступающего газа

Выше, при расчете конверсии был получен следующий состав конвертированного газа:

CO ₂	27,50%
H ₂ S	0,22 »
CO	4,04 »
H ₂	51,03 »
N ₂	17,21 »
	100,00%

Дальнейший расчет произведен, исходя из 100 м³ (при 0°, 760 мм) этого газа.

2) Растворимость углекислоты в воде

Растворимость углекислоты в воде сильно зависит от температуры и давления. Данные о растворимости приведены в табл. 2 и 3. В табл. 2 растворимость определяется коэффициентом абсорбции α , равным объему CO₂ (при 0° и 760 мм), растворяющемуся в 1 объеме воды при данной температуре, если парциальное давление CO₂ равно 760 мм Hg. В табл. 3 показано изменение растворимости с давлением при температурах 0° и 12°.

Из табл. 2 видно, что растворимость углекислоты быстро убывает с повышением температуры.

Таблица 2

Растворимость углекислоты в воде при различных температурах

t°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
α	1,713	1,424	1,194	1,019	0,878	0,759	0,665	0,592

Таблица 3

Растворимость углекислоты в воде при температурах 0° и 12° и при различных давлениях.

Давление, атм	Температура	
	0°	12°
1	1,797	1,086
5	8,65	5,15
10	16,03	9,65
15	21,95	13,63
20	26,65	17,15
25	30,55	20,31
30	33,74	23,25

Табл. 3 показывает, что при повышении давления растворимость углекислоты увеличивается, но медленнее, чем следует по закону Генри. Так, можно видеть, что в среднем для давления до 10 ат отклонение от закона Генри составляет около 1%, при изменении давления на 1 ат.

Например при 12° и 1 ат растворимость равна 1,086 объема CO₂ на 1 объем H₂O; в случае справедливости закона Генри, при 5 ат растворимость должна быть равна 5,43, тогда как в действительности растворяется только 5,15 или 95 % от растворимости, соответствующей закону Генри. Следовательно можно определить растворимость CO₂ в воде при любой температуре от 0° до 35° и любом давлении до 10 ат, если вначале, пользуясь данными табл 2, вычислить растворимость по закону Генри и затем ввести поправку на отступление от этого закона.

3) Расход воды для вымывания углекислоты

При общем давлении 16 ат, парциальное давление CO₂ равно 4,40 ат.

Растворимость углекислоты в воде, при температурах 10—30° и при парциальном давлении $P_{CO_2} = 4,40$ ат, равна

t°	10°	15°	20°	30°
Растворимость по закону Генри . .	5,26	4,49	3,86	2,93
Действительная растворимость . .	5,03	4,29	3,69	2,80

Действительная растворимость получена путем помножения на 0,956 растворимости, следуемой по закону Генри.

Положим, что после водной промывки в газовой смеси остается 0,5% CO₂. Тогда количество CO₂, растворившееся в воде, определяется уравнением

$$\frac{(27,50 - x) \cdot 100}{100 - x} = 0,5,$$

откуда $x = 27,14$ м³ CO₂.

Расход воды при температурах 10—30°, считая, что вода вполне насыщена CO₂, равен

t°	10°	15°	20°	30°
Расход воды, м ³	$\frac{27,14}{5,03} = 5,40$	6,34	7,37	9,70

Практически, вследствие малой скорости растворения и недостаточно совершенного противотока, углекислоты растворяется меньше, около 80% от возможного количества при насыщении. Расход воды в этом случае равен

t°	10°	15°	20°	30°
Расход воды, м ³	$\frac{5,40}{0,8} = 6,75$	7,93	9,21	12,22

4) Расход энергии для подачи воды

Принимаем, что насос должен подавать воду при давлении на 10% больше избыточного давления внутри скруббера, т. е. при давлении 16,5 ат.

При 20°, для подачи 9,21 м³ воды теоретический расход энергии равен

$$16,5 \cdot 1,033 \cdot 10\,000 \cdot 9,21 \cdot 2,724 \cdot 10^{-6} = 4,3 \text{ kWh.}$$

При коэффициенте полезного действия насоса 0,75 практический расход энергии равен

$$\frac{4,3}{0,75} = 5,7 \text{ kWh.}$$

Расход энергии регенерируется на 40% в водяной турбине. В этом случае расход равен $5,7 \cdot 0,6 = 3,4 \text{ kWh}$.

5) Растворение H_2S , CO , H_2 и N_2

Кроме углекислоты в воде растворяются другие присутствующие газы. Растворимость этих газов также сильно зависит от температуры, следовательно от температуры будет зависеть состав и количество как растворенного в воде газа, так и газа, выходящего из промывного скруббера. В дальнейшем будем считать температуру промывной воды равной 20° . Примем также, что газы не влияют на растворимость друг друга.

Данные о растворимости приведены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость H_2S , CO , H_2 и N_2 в воде

Растворимость равна объему газа, измеренному при 0° и 760 мм, растворяющемуся в 1 объеме воды при данной температуре, если парциальное давление газа равно 760 мм Hg.

Газ t°	H_2S	CO	H_2	N_2
0	4,621	0,0354	0,0215	0,0235
5	3,935	0,0315	0,0204	0,0208
10	3,362	0,0282	0,0196	0,0186
15	2,913	0,0254	0,0189	0,0168
20	2,554	0,0232	0,0182	0,0154
25	2,257	0,0214	0,0175	0,0143

Предполагая справедливость закона Генри, а также принимая, что вода будет насыщена газами на 80%, получим, что в $9,21 \text{ м}^3$ воды растворятся следующие количества газов:

H_2S	0,65 м^3
CO	0,11 "
H_2	1,08 "
N_2	0,30 "

Сероводорода в газе содержится $0,22 \text{ м}^3$, а может при данных условиях раствориться $0,65 \text{ м}^3$, следовательно можно считать, что практически весь сероводород будет вымываться водой.

Общее количество растворенных в воде газов вместе с углекислотой равно $28,85 \text{ м}^3$.

6) Количество и состав газа, выходящего из скруббера

CO_2	$27,50 - 27,14 = 0,35 \text{ м}^3$	0,51 %
CO	$4,04 - 0,11 = 3,93 \text{ м}^3$	5,53 %
H_2	$51,03 - 1,08 = 49,95 \text{ м}^3$	70,20 %
N_2	$17,21 - 0,30 = 16,91 \text{ м}^3$	23,76 %
Всего	$71,15 \text{ м}^3$	100,00 %

7) Газы, выделяющиеся из водного раствора

Вода, содержащая в растворенном виде углекислоту и другие газы, частично выделяет их при уменьшении давления до 1 ат. Обозначим через $x_{\text{H}_2\text{S}}$, x_{CO} , x_{H_2} , x_{N_2} и x_{CO_2} объемы отдельных газов, в м^3

при 0° и 760 мм, выделившиеся из воды при падении давления, т. е. положим:

выделится, м ³	останется в растворе, м ³
x_{H_2S}	$0,22 - x_{H_2S}$
x_{CO}	$0,11 - x_{CO}$
x_{H_2}	$1,08 - x_{H_2}$
x_{N_2}	$0,30 - x_{N_2}$
x_{CO_2}	$27,14 - x_{CO_2}$
Всего . . . Σ	$28,85 - \Sigma$

где $\Sigma = x_{H_2S} + x_{CO} + x_{H_2} + x_{N_2} + x_{CO_2}$.

Парциальное давление сероводорода в газовой смеси, выделившейся из раствора, при общем давлении 1 ат, равно $P_{H_2S} = \frac{x_{H_2S}}{\Sigma}$. При этом парциальном давлении может раствориться в 9,21 м³ воды при 20° следующее количество сероводорода (табл. 4):

$$2,55 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{H_2S}}{\Sigma} \text{ м}^3.$$

Это количество равно количеству, оставшемуся в растворе, т. е.

$$2,55 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{H_2S}}{\Sigma} = 0,22 - x_{H_2S}. \quad (1)$$

Таким же образом составляем еще 4 уравнения:

$$0,023 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{CO}}{\Sigma} = 0,11 - x_{CO}. \quad (2)$$

$$0,018 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{H_2}}{\Sigma} = 1,08 - x_{H_2}. \quad (3)$$

$$0,015 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{N_2}}{\Sigma} = 0,30 - x_{N_2}. \quad (4)$$

$$0,878 \cdot 9,21 \cdot \frac{x_{CO_2}}{\Sigma} = 27,14 - x_{CO_2}. \quad (5)$$

Путем совместного решения этих уравнений можно определить Σ и количества всех газов, как выделившихся, так и оставшихся в растворе. Таким образом получим:

выделится		останется в растворе	
$x_{H_2S} = 0,10 \text{ м}^3$	. . . 0,5 %	$0,12 \text{ м}^3$	. . . 4,6 %
$x_{CO} = 0,11 \text{ »}$	. . . 0,5 »	$0,00 \text{ »}$	. . . —
$x_{H_2} = 1,07 \text{ »}$	. . . 5,0 »	$0,01 \text{ »}$	. . . 0,1 »
$x_{N_2} = 0,30 \text{ »}$	. . . 1,4 »	$0,00 \text{ »}$	. . . —
$x_{CO_2} = 19,66 \text{ »}$	. . . 92,6 »	$7,48 \text{ »}$	. . . 98,3 »
Всего . . . $21,24 \text{ м}^3$	. . . 100,0 %	Всего . . . $7,61 \text{ м}^3$	. . . 100,0 %

Абсорбция окиси углерода

8) Абсорбция окиси углерода аммиачными растворами солей закиси меди

Наиболее подходящим для поглощения окиси углерода в промышленном масштабе является аммиачный раствор муравьинокислой меди. Абсорбционная способность раствора увеличивается приблизительно пропорционально увеличению концентрации закисной меди. Однако увеличение концентрации закисной меди в растворе усиливает тенденцию раствора к выделению свободной меди под действием окиси углерода при повышенной температуре. Выделения меди можно избежать, если в растворе часть меди поддерживать в окисной форме.

В промышленности обычно применяются растворы, содержащие 120—140 г меди на литр. В табл. 5 и на рис. 6 приведены данные, характеризующие абсорбционную способность аммиачного раствора муравьинокислой меди следующего состава:

$\text{Cu}_{(\text{общ.})}$	124,1 г/л
Cu^+	104,1 »
Cu^{++}	20,0 »
NH_3	123,9 »
HCOOH	166,0 »

В таблице и на диаграмме абсорбционная способность определяется объемом окиси углерода, приведенным к 0° и 760 мм Hg, растворяющимся в 1 объеме раствора при данных температуре и давлении. Можно видеть, что с повышением давления окиси углерода при постоянной температуре поглощенное количество окиси углерода возрастает сначала быстро, затем медленнее.

Таблица 5

Абсорбция окиси углерода аммиачным раствором муравьинокислой закиси меди
(Экспериментальные данные Жаворонкова и Решикова)

0°		20°		60°		80°	
P_{CO} мм	объем абсорбир. CO	P_{CO} мм	объем абсорбир. CO	P_{CO} мм	объем абсорбир. CO	P_{CO} мм	объем абсорбир. CO
37	4,83	63	4,04	212	1,34	123	0,50
80	9,84	65	4,24	359	2,46	137	1,45
149	12,48	143	8,37	471	3,46	265	1,94
247	16,75	158	8,39	591	4,29	361	2,20
455	20,73	284	12,11	662	5,01	420	3,06
733	23,25	315	12,43	831	5,65	550	3,97
975	24,99	427	14,86	874	7,30		
ат							
7,14	30,21	499	15,24	941	8,02		
8,37	30,72	528	16,29				
9,20	31,07	744	17,89				
		ат					
10,66	30,69	5,87	27,50				
16,46	29,26	8,69	26,40				

9) Расход раствора для абсорбции окиси углерода

В газовой смеси после водной промывки находится 5,53 % CO. При общем давлении 120 ат парциальное давление окиси углерода равно 6,64 ат. Пользуясь диаграммой (рис. 6), можно видеть, что, при 0° и $P_{CO} = 6,64$ ат, 1 объем раствора поглощает 30,0 объемов CO. Повышение температуры на 5° очень незначительно влияет на количество поглощенной окиси углерода.

Во время регенерации раствор нагревается при атмосферном давлении до 75°. При этой температуре сумма парциальных давлений воды и аммиака над раствором указанного состава равна 500 мм.

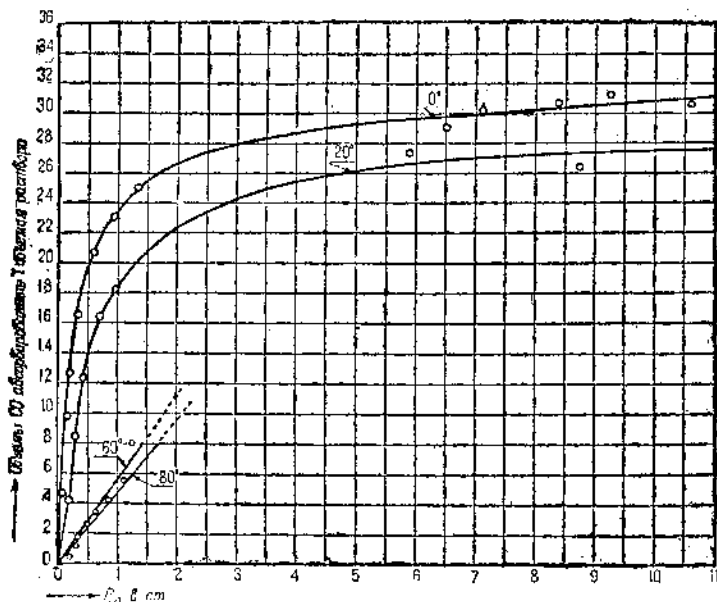


Рис. 6. Абсорбция окиси углерода аммиачным раствором муравьинокислой закиси меди.

Следовательно парциальное давление окиси углерода над раствором во время регенерации равно $P_{CO} = 260$ мм. Интерполируя данные табл. 5 и диаграммы рис. 6, можно видеть, что, при 75° и $P_{CO} = 260$ мм Hg, 1 объем раствора поглощает 1,8 объемов CO. Таким образом, принимая во внимание неполную регенерацию медного раствора, можно видеть, что 1 объем раствора при прохождении цикла абсорбция—регенерация поглощает $30,0 - 1,8 = 28,2$ объемов окиси углерода.

Эта абсорбционная способность соответствует состоянию равновесия. Примем, что практически, вследствие неполноты абсорбции и регенерации, поглощается лишь 70% от возможного количества CO.

После водной промывки в газовой смеси осталось 3,93 м³ CO. Для поглощения этого количества CO необходимо раствора

$$\frac{3,93}{28,2 \cdot 0,7} = 0,20 \text{ м}^3.$$

10) Расход энергии для подачи медного раствора

Принимаем, что насос должен подавать раствор под давлением

25 ат и что коэффициент полезного действия насоса равен 0,6. Расход энергии

$$\frac{125 \cdot 1,033 \cdot 10\,000 \cdot 0,20 \cdot 2,724 \cdot 10^{-6}}{0,6} = 1,2 \text{ kWh.}$$

11) Количество и состав азото-водородной смеси
После абсорбции окиси углерода оставшиеся следы углекислоты поглощаются путем промывки 10%-ным раствором NaOH.
При промывке газа медным и щелочным растворами имеет место потеря около 3% азота и водорода.
Состав газа:

до очистки		после очистки	
H ₂	49,95 м ³	49,95 · 0,97 = 48,45 м ³	74,7%
N ₂	16,91 »	16,91 · 0,97 = 16,40 »	25,3%
CO ₂	0,36 »	—	—
CO	3,93 »	—	—
Всего		64,85 м ³	100,0%

Таким образом из 100 м³ сухого конвертированного газа получается 64,85 м³ чистой азото-водородной смеси.

В воздухе содержится 0,94% аргона, следовательно в полученной азото-водородной смеси будет содержаться аргона

$$\frac{25,3 \cdot 0,94}{79,00} = 0,3\% \text{ Ar.}$$

Состав азото-водородной смеси (в %):

H ₂	74,7
N ₂	25,0
Ar	0,3
	100,0

В азото-водородной смеси, полученной конверсионным путем из водяного газа, содержится еще метан—около 0,5%, а также следы кислорода и окиси углерода.

Регенерация медного раствора

Регенерация представляет непрерывный процесс подогрева и охлаждения раствора (см. рис. 5). Оработанный раствор из скруббера 6 подается на верх аппарата для регенерации 10 и промывает окись углерода, выделившуюся при регенерации. При этом поглощается аммиак, увлекаемый окисью углерода из горячего регенерированного раствора. Далее раствор проходит теплообменник 11, где он подогревается за счет тепла регенерированного горячего раствора, и поступает в подогреватель 12. Здесь раствор нагревается паром до 75°. Выделяющаяся из раствора при нагревании окись углерода проходит через промыватель 10. Через горячий регенерированный раствор, для частичного окисления меди, продувается воздух в аппарате 13, после чего раствор стекает в резервуар 14, откуда через теплообменник 11 и водяной холодильник 15 поступает в бак для хранения 16. Отсюда раствор проходит через рефрижатор аммиачной холодильной машины 17, где он охлаждается до 0°, после чего по-

стует в скруббер 6. Для пополнения потерь аммиака из раствора последний вводится перед водяным холодильником.

12) Подогрев раствора в теплообменнике 11

В теплообменнике происходит нагревание поступающего раствора за счет тепла горячего регенерированного раствора. Раствор, насыщенный окисью углерода, поступает в теплообменник при температуре 10° и нагревается до t° . Горячий раствор выходит после регенерации с температурой 75° и остывает до 35° , т. е. на 40° .

Примем, что 95% тепла, оставляемого раствором в теплообменнике, расходуется на подогрев поступающего раствора и 5% теряется. Температура, до которой нагревается раствор в теплообменнике, считая одинаковыми теплоемкости поступающего и регенерированного растворов, равна

$$t = 40 \cdot 0,95 + 10 = 48^{\circ}.$$

13) Расход пара в подогревателе 12

Дальнейший нагрев раствора от 48 до 75° происходит в подогревателе 12, обогреваемом паром. Пар употребляем в $1,5 \text{ ат}$, с 5% влажности; его теплосодержание равно 618 Кал/кг и температура 111° . Принимаем температуру отводимого конденсата равной температуре пара; тогда количество тепла, отдаваемое 1 кг пара, равно 507 Кал .

Расход тепла на нагрев раствора, считая теплоемкость 1 м^3 раствора равной 1000 Кал , будет следующий:

$$0,20 \cdot (48 - 75) \cdot 1000 = 5400 \text{ Кал}.$$

Диссоциация соединения окиси углерода с аммиачной медной солью протекает с поглощением тепла 9600 кал на 1 моль CO (для случая раствора приведенного выше состава). Следовательно расход тепла для разрушения соединения равен

$$\frac{3,93 \cdot 9600}{22,4} = 1680 \text{ Кал}.$$

Потери тепла подогревателем считаем 5% от тепла, приносимого паром, или 31 Кал/кг пара. Полезное тепло от 1 кг пара равно 476 Кал .

$$\text{Расход пара} \quad \frac{5400 + 1680}{476} = 15 \text{ кг}.$$

14) Расход воды для охлаждения регенерированного раствора

Регенерированный раствор из теплообменника с температурой 35° поступает в водяной холодильник, где охлаждается до 20° . Считая теплоемкость 1 м^3 раствора равной 1000 Кал и предполагая, что охлаждающая вода нагревается на 10° , получим расход воды

$$\frac{0,2 \cdot 1000 \cdot 15}{10} = 300 \text{ л}.$$

15) Сводка результатов расчета процесса очистки конвертированного газа

Для получения 1 м³ чистой азото-водородной смеси расходуется:

конвертированного газа	$\frac{100}{64,85} = 1,54 \text{ м}^3$
воды при 20° для вымывания CO ₂	$\frac{9210}{64,85} = 142 \text{ л}$
энергии для подачи воды	$\frac{3,4}{64,85} = 0,05 \text{ kWh}$
аммиачно-медного раствора	$\frac{200}{64,85} = 3,1 \text{ л}$
энергии для подачи медного раствора	$\frac{1,2}{64,85} = 0,02 \text{ kWh}$
пара для регенерации медного раствора	$\frac{15}{64,85} = 0,23 \text{ кг}$
воды для охлаждения медного раствора	$\frac{300}{64,85} = 5 \text{ л}$

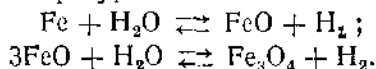
ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Фокин, Синтез аммиака, 1932.
2. В. Маляревский и В. Голованов, Синтез аммиака, 1930.
3. Н. Жаворонков и П. Решиков, Абсорбция окиси углерода растворами медноаммиачных солей, «Журн. Хим. Пром.», 8, 41 (1933).
4. Н. Юшкевич и Н. Жаворонков, Очистка водорода и азото-водородной смеси от окиси углерода в промышленности синтетического аммиака, «Журн. Хим. Пром.», 5, № 18 (1934).

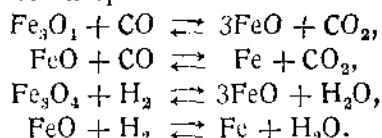
ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЯНОГО ГАЗА ЖЕЛЕЗО-ПАРОВЫМ МЕТОДОМ

Получение водорода железо-паровым методом основано на реакциях взаимодействия металлического железа и закиси железа с водяным паром при температурах 650—800°:



Получающаяся при этом магнитная окись железа восстанавливается газообразными восстановителями, обычно водяным газом, в том же температурном интервале:



Получение водорода при действии водяного пара на железо и закись железа и обратное восстановление окислов железа водородом возможно вследствие обратимости указанных реакций, так как направление их протекания зависит от концентраций реагирующих газов.

Процесс получения водорода железо-паровым методом производится периодически. При периоде получения водорода—периоде газования—водяной пар действует как окислитель на металлическое железо и на закись железа, а при обратном периоде восстановления водород и окись углерода восстанавливают образовавшуюся магнитную окись железа. Все реакции не доходят до конца и останавливаются при достижении определенных концентраций H_2O , H_2 , CO_2 и CO .

Схема водородного генератора системы Пинча представлена на рис. 7.

Генератор состоит из реакционной камеры и двух генераторов тепла, служащих для подогрева поступающих в реакционную камеру водяного газа и пара. Аппараты имеют внутреннюю футеровку из шамотного кирпича. Реакционная камера заполнена кусками железной руды или специальными брикетами из окислов железа. Насадка регенераторов сделана из шамотного кирпича.

Работа водородного генератора протекает в следующей последовательности.

Период газования. Водяной пар через редукционный вентиль *D* и запорный вентиль *E* поступает в верхнюю часть перегревателя пара *C*. Нагретый до $900-1000^{\circ}$ пар поступает в нижнюю часть реакционной камеры *B*. Смесь водорода и непрореагировавшего водяного пара из верхней части реакционной камеры поступает в подогреватель водяного газа *A* и охлаждается в нем до $300-400^{\circ}$. Далее смесь поступает в гидравлический затвор (промыватель), где охлаждается до 70° , причем конденсируется значительная часть водяного пара. В начале периода газования первые порции водорода загрязнены оставшимися в генераторе

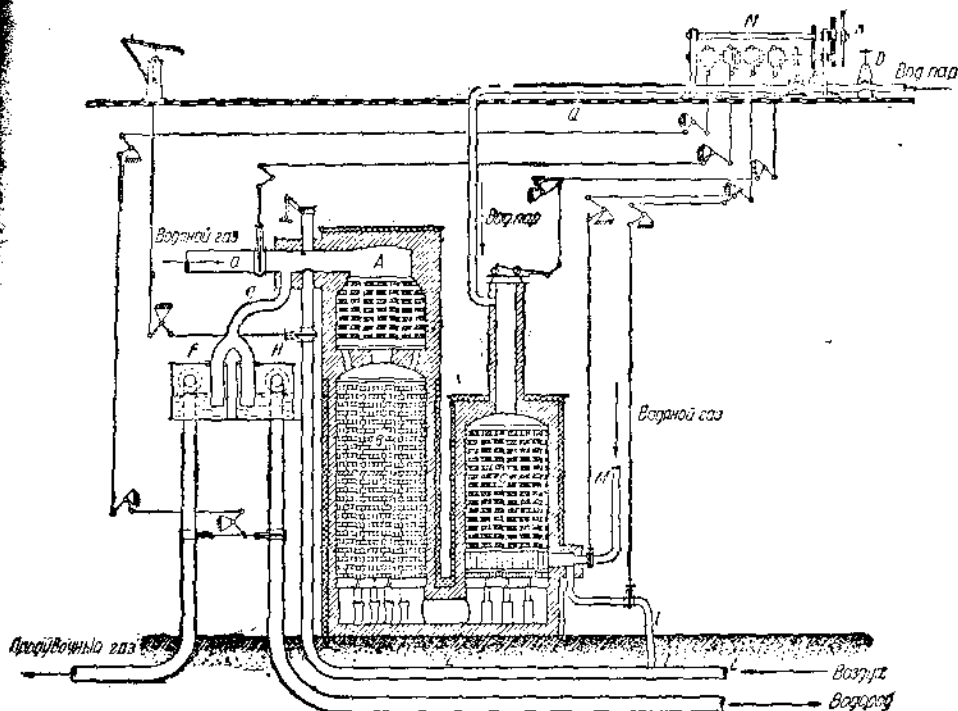


Рис. 7. Генератор водорода системы Пинч.

A—подогреватель водяного газа; *B*—реакционная камера; *C*—перегреватель пара; *D*—редукционный вентиль; *E*—запорный вентиль; *F*—гидравлический затвор для продувочного газа; *H*—гидравлический затвор для водорода; *L*—трубопровод; *N*—лебедка для переключения затворов.

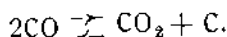
продуктами восстановления от предыдущего периода восстановления, поэтому первые порции водорода—продувочный газ—не присоединяются к продукции водорода, а направляются в газгольдер водяного газа через гидравлический затвор *F*. После продувки водород направляется через гидравлический затвор *H* в скруббер, орошаемый водой, где происходит окончательное охлаждение водорода и конденсация неразложившегося пара. Охлажденный до 20° водород направляется в газгольдер сырого водорода.

Период восстановления. Водяной газ из газгольдера поступает в верхнюю часть подогревателя *A*, пройдя который, нагревается до 400° . Нагретый водяной газ поступает в верхнюю часть реакционной камеры, проходит ее сверху вниз и восстанавливает магнитную окись

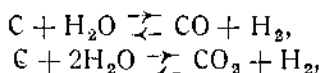
железа, образовавшуюся при предыдущем периоде газования. В газовой смеси после восстановления содержатся значительные количества водорода и окиси углерода, которые сжигаются в нижней части перегревателя пара С, и тепло продуктов горения используется для нагревания пасадки. Сжигание производится за счет воздуха, подаваемого в нижнюю часть перегревателя С. Продукты горения выбрасываются в атмосферу через выхлопную трубу.

Обычно продолжительность периодов газования и восстановления одинакова и составляет 7—9 минут. Продолжительность продувки—1 минута.

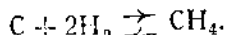
Кроме указанных основных реакций окисления и восстановления окислов железа, в водородном генераторе имеют место еще побочные реакции. Прежде всего при периоде восстановления возможно разложение окиси углерода на угольную кислоту и углерод:



Восстановленное железо является хорошим катализатором для этой реакции. Углерод, выделившийся таким образом, при последующем периоде газования реагирует с паром, давая СО и СО₂:



Кроме того углерод может также реагировать с водородом с образованием метана:



Вследствие указанных реакций водород, полученный железо-паровым методом, всегда содержит примеси СО, СО₂ и СН₄.

Сернистые соединения (Н₂С, CS₂, COS), присутствующие в водяном газе, при периоде восстановления реагируют с окислами железа с образованием сульфида железа. При периоде газования сульфид железа реагирует частично с водяным паром и водородом и образующийся сероводород загрязняет получаемый водород.

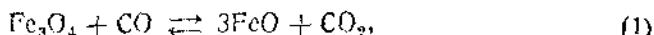
Накопление углерода и сернистых соединений в реакционной массе вызывает постепенное понижение ее активности. Поэтому один раз в сутки производится продувка генератора воздухом с целью выжигания углерода и сернистых соединений. При этом воздух по трубопроводу L подается в верхнюю часть подогревателя А, проходит реакционную камеру и перегреватель пара, после чего выходит в атмосферу.

Необходимо отметить, что описанная конструкция водородного генератора Пинча (а также и конструкция генератора Багаг) является неправильной с точки зрения гидравлической теории движения горячих газов в печах. Действительно, как подогреватель водяного газа так и перегреватель пара нагреваются горячими газами снизу и охлаждаются водяным газом или паром сверху. При таком направлении газовых потоков обе пасадки нагреваются неравномерно, так как горячие газы, поднимаясь по пасадке снизу вверх, проходят по наиболее нагретым ее частям и тем самым нагревают их еще больше, а нагревающиеся холодные газы, опускаясь, стремятся в наиболее холодные части и охлаждают их.

Переходим к расчету процесса получения водорода железо-паровым методом.

1) Равновесие в системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$

Положение равновесия при восстановлении окислов железа CO определяется реакциями:

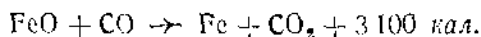


Рассматриваемая система может состоять из трех твердых фаз— Fe_3O_4 , FeO и Fe и одной газовой—смеси CO и CO_2 . Так как обе реакции протекают без изменения числа газовых молекул, то состав газовой фазы не зависит от давления. В случае присутствия двух твердых фаз состав газовой фазы является функцией только температуры, а все три твердые фазы могут находиться в равновесии лишь с газовой фазой определенного состава и при определенной температуре.

Восстановление магнитной окиси железа протекает с поглощением тепла:



а дальнейшее восстановление закиси железа—с выделением тепла:



Поэтому повышение температуры благоприятствует протеканию первой стадии восстановления— Fe_3O_4 до FeO и препятствует протеканию второй— FeO до Fe .

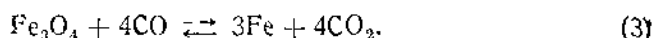
Изучение равновесий при восстановлении окислов железа производилось многократно различными исследователями. Наиболее важными являются работы Шенка (Schenck), Шодрона (Chaudron), Матсубару (Matsubaru), Истмена (Eastman) и Гарро (Garrau). В табл. 6 и на рис. 8 приведены средние значения констант равновесия $K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ и $K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ реакций (1) и (2) при различных температурах в масштабе $\log K = \frac{1}{T}$.

Таблица 6
Равновесие в системе $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$
(Истмен. *)

Температура °C	Твердые фазы Fe_3O_4 и FeO		Твердые фазы FeO и Fe	
	$K_1 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$	$\log K_1$	$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$	$\log K_2$
600	1,15	0,061	0,871	—0,060
700	1,77	0,248	0,678	—0,169
800	2,54	0,405	0,552	—0,258
900	3,43	0,535	0,466	—0,332
1000	4,42	0,645	0,403	—0,395

*) Journ. Amer. Chem. Soc., 44, 975 (1922).

На диаграмме рис. 8 кроме двух прямых, выражающих условия равновесия FeO с Fe_3O_4 и Fe , представлена также прямая, выражающая условия равновесия Fe_3O_4 и Fe согласно реакции



Константа равновесия этой реакции $K_3 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ может быть вычислена из значений констант K_1 и K_2 следующим образом:

$$K_3 = \sqrt[4]{K_1 \cdot K_2^3}.$$

Прямые, изображенные на рис. 8, делят всю площадь диаграммы на три части, каждая из которых представляет область существования одной из твердых фаз: магнитной окиси железа, закиси железа

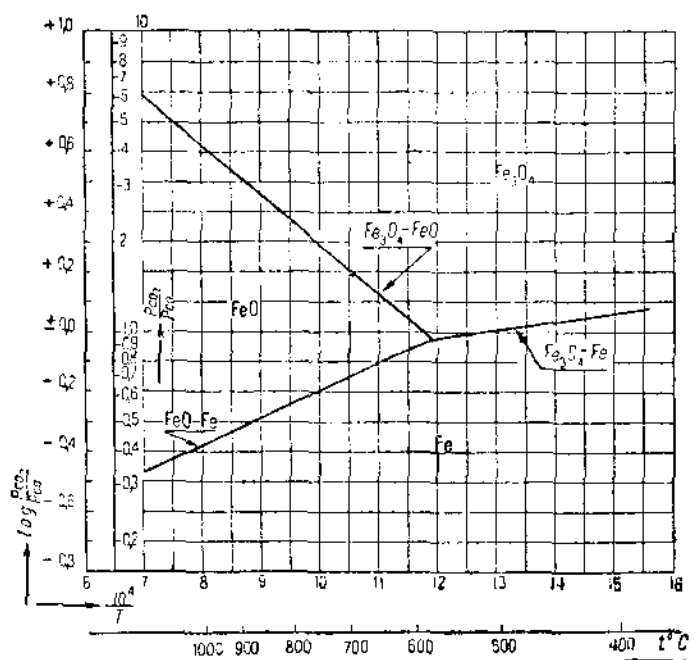
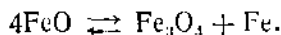


Рис. 8. Равновесие в системе $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$.

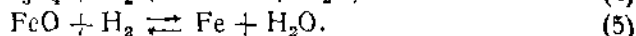
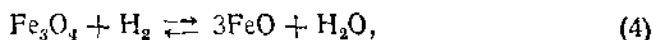
и металлического железа. Прямые определяют условия равновесия двух твердых фаз с газовой фазой. Точка пересечения всех трех прямых соответствует равновесию трех твердых фаз: Fe_3O_4 , FeO и Fe . Эта точка соответствует температуре 570° и в ней имеет место равновесие



Закись железа является устойчивой лишь при температурах выше 570° ; при более низких температурах устойчивыми фазами являются только Fe_3O_4 и Fe .

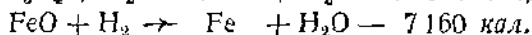
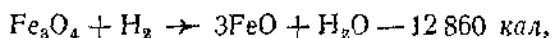
2) Равновесие в системе Fe—H—O

Положение равновесия при восстановлении окислов железа водородом зависит от реакций:



Применяя правило фаз, можно видеть, что в присутствии двух твердых фаз состав газовой фазы является функцией только температуры, а все три твердые фазы могут находиться в равновесии лишь с газовой фазой определенного состава и при определенной температуре.

Обе реакции восстановления окислов железа водородом протекают с поглощением тепла



Поэтому повышение температуры должно благоприятствовать протеканию процессов восстановления окислов железа и препятствовать

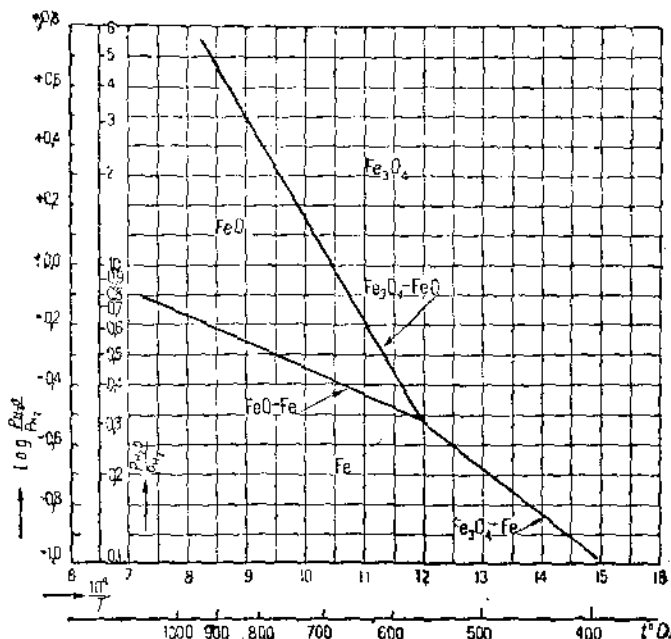


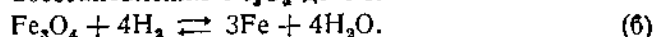
Рис. 9. Равновесие в системе Fe—H—O.

обратным процессам—разложению водяного пара с получением водорода.

Наиболее важные экспериментальные работы в направлении изучения равновесий в системе Fe—H—O произведены Эмметом и Шульцем*). В табл. 7 и на рис. 9 приведены средние значения кон-

*) Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4268 (1930); 55, 1376 (1933).

стант равновесия $K_4 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ и $K_5 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ реакций (4) и (5), а также следующей реакции восстановления Fe_3O_4 до Fe :



На рис. 9, так же как и на рис. 8, прямые делят площадь диаграммы на три области, соответствующие отдельным твердым фазам: Fe_3O_4 , FeO и Fe .

Таблица 7
Равновесие в системе $Fe-H-O$
(Эммет и Шульц)

Температура, °C	Твердые фазы Fe_3O_4 и FeO		Твердые фазы FeO и Fe		Твердые фазы Fe_3O_4 и Fe	
	$K_4 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$\log K_4$	$K_5 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$\log K_5$	$K_6 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$\log K_6$
400	—	—	—	—	0,107	—0,971
500	—	—	—	—	0,214	—0,669
550	—	—	—	—	0,283	—0,548
600	0,461	—0,337	0,334	—0,477	—	—
700	1,16	+0,064	0,419	—0,378	—	—
800	2,35	+0,371	0,501	—0,300	—	—
900	4,42	+0,645	0,603	—0,220	—	—
1000	—	—	0,678	—0,169	—	—

3) Состав водяного газа

Принимаем следующий состав водяного газа для восстановления реакционной массы (в %):

CO_2	5
CO	39
H_2	50
N_2	6
	100

Положим, что газ насыщен водяным паром при температуре 25° . Во влажном газе содержится тогда $3,16\%$ H_2O .

Дальнейший расчет произведен, исходя из 1 м^3 сухого газа.

Состав водяного газа:

CO_2	2,23 моля	4,8%
CO	17,41 »	37,8%
H_2	22,32 »	48,4%
N_2	2,68 »	5,8%
Сухого газа . . .		44,64 моля
H_2O	1,46 »	3,2%
Влажного газа . . .		46,10 моля
		100,0%

Влажный газ весит 732 г.

4) Положение равновесия при периоде восстановления

Принимаем, что процесс производится с твердыми фазами Fe_3O_4 — FeO при температуре 700° .

Равновесный состав газовой смеси, получающейся при восстановлении, определяется следующими уравнениями:

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}} = K_1 = 1,77,$$

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = K_4 = 1,16.$$

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = A = 17,41 + 2,23 = 19,64,$$

$$x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = B = 22,32 + 1,46 = 23,78,$$

где x_{CO} , x_{CO_2} , x_{H_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ есть количества соответствующих газов после установления равновесия, а величины A и B являются функциями начального состава водяного газа. Из этих уравнений следует:

		Состав в %
$x_{\text{CO}} = \frac{A}{1+K_1} = 7,09$	моля	15,4
$x_{\text{H}_2} = \frac{B}{1+K_4} = 11,00$	"	23,9
$x_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot x_{\text{CO}} = 12,55$	"	27,2
$x_{\text{H}_2\text{O}} = K_4 \cdot x_{\text{H}_2} = 12,78$	"	27,7
N_2	2,68 "	5,8
Всего . . . 46,10 моля		100,0

Газовая смесь после восстановления весит 1078 г.

5) Использование водорода и окиси углерода

$$\text{Степень использования } H_2 = \frac{22,32 - 11,00}{22,32} = 0,507.$$

$$\text{Степень использования } CO = \frac{17,41 - 7,09}{17,41} = 0,593.$$

6) Расход водяного газа

Принимая во внимание, что суммарное количество прореагировавших при процессе восстановления CO и H_2 соответствует количеству водорода, которое можно получить при обратном процессе разложения водяного пара, можно определить теоретический расход сухого водяного газа на единицу получаемого водорода:

$$\frac{44,64}{(22,32 - 11,00) + (17,41 - 7,09)} = 2,06.$$

Таким образом при принятых условиях, для получения 1 м³ водорода требуется теоретически 2,06 м³ водяного газа.

В действительности расход водяного газа больше, вследствие потерь водорода при продувке. Принимаем, что 10% водорода, получаемого в генераторе, попадает в продувочный газ. Практический расход сухого водяного газа на 1 м³ водорода, принимая во внимание потери водорода вследствие продувки, равен

$$\frac{2,06}{0,90} = 2,29 \text{ м}^3.$$

7) Положение равновесия при периоде газования

Считаем попрежнему, что процесс производится с твердыми фазами $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ при температуре 700°. Равновесный состав смеси

$\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$, получающейся при периоде газования, определяется уравнениями:

$$\frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = K_4 = 1,16,$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} = 100,$$

где $x_{\text{H}_2\text{O}}$ и x_{H_2} —количества H_2O и H_2 в 100 частях смеси. Эти уравнения дают

$$x_{\text{H}_2} = \frac{100}{1+K_4} = 46,3\%.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100 \cdot K_4}{1+K_4} = 53,7\%$$

8) Расход пара

Теоретический расход пара на единицу получаемого водорода равен

$$\frac{100}{x_{\text{H}_2}} = 1 + K_4 = 2,16.$$

Расход пара, принимая, что 10% водорода попадает в продувочный газ, равен

$$\frac{2,16}{0,9} = 2,40 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2 \text{ или } 1,93 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2 (0^\circ, 760 \text{ мм}).$$

9) Расход воздуха для сжигания газов при периоде восстановления

Теоретический расход кислорода:

$$\text{для сжигания CO } \frac{7,09}{2} = 3,55 \text{ моля}$$

$$\text{для сжигания H}_2 \frac{11,00}{2} = 5,50 \text{ »}$$

$$\text{Всего . . . } 9,05 \text{ моля}$$

Принимаем, что сжигание производится со средним избытком воздуха 30%.

Практический расход воздуха:

$$\begin{array}{lcl} \text{O}_2 & \dots\dots\dots & 9,05 \cdot 1,3 = 11,76 \text{ моля} \\ \text{N}_2 & \dots\dots\dots & 11,76 \cdot 3,762 = 44,25 \text{ »} \end{array}$$

$$\text{воздуха . . . } 56,01 \text{ моля}$$

Воздух весит 1614 г.

10) Продукты горения

Количество и состав продуктов горения

CO_2		19,64 моля	21,1%
O_2		$11,76 - 9,05 = 2,71$ »	2,9%
H_2O		23,78 »	25,6%
N_2		$2,68 + 44,25 = 46,93$ »	50,4%
		93,06 моля	100,0%

Продукты горения весят 2693 г.

11) Материальный баланс реакционной камеры

На 1 м³ сухого водорода (при 0° и 760 мм):

Приход:

Водяной газ	2,29 · 732 = 1 676 г
Пар	1 928 »
Всего	3 604 г

Расход:

Прореагировавший водяной газ	2,29 · 1 078 = 2 469 г
Сырой водород	$\frac{53,7 \cdot 804}{46,3} + 89 = 1 022 »$
Продувочный газ	$\frac{1 022 \cdot 10}{90} = 113 »$
Всего	3 604 г

12) Материальный баланс всего генератора
На 1 м³ сухого водорода:

Приход:

Водяной газ	1 676 г
Пар	1 928 »
Воздух	1 614 · 2,29 = 3 700 »
Всего	7 304 г

Расход:

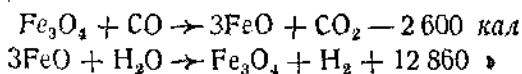
Сырой водород	1 022 г
Продукты горения	2 693 · 2,29 = 6 170 »
Продувочный газ	113 »
Всего	7 305 г

При составлении балансов в продувочном газе учтены только водород и водяной пар. В действительности к нему примешивается в незначительном количестве газ после восстановления, продукты его горения и водяной газ. Это обстоятельство однако не влияет на сходимость составленных балансов и не имеет практического значения при дальнейших тепловых расчетах.

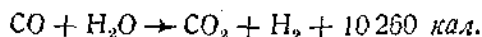
13) Тепловой расчет реакционной камеры

Дальнейший расчет произведен исходя из 1 м³ сухого водорода, получаемого в генераторе, принимая во внимание потери при продувке.

При определении суммарного теплового эффекта реакций окисления и восстановления окислов железа следует принимать во внимание только количество окиси углерода, реагирующее при периоде восстановления, так как суммарный тепловой эффект при восстановлении окислов железа водородом и окислении их водяным паром равен нулю. Суммарный тепловой эффект при восстановлении окисью углерода и окислении водяным паром является суммой тепловых эффектов реакций:



и равен



Во время периода восстановления реагирует

$$(17,41 - 7,09) \cdot 2,29 = 23,62 \text{ моля CO.}$$

При реакциях окисления и восстановления выделяется тепла

$$23,62 \cdot 10\,260 = 242\,500 \text{ кал.}$$

Принимаем, что водяной газ нагревается в подогревателе до 400° и с этой температурой поступает в реакционную камеру.

Тепло, приносимое в реакционную камеру $105,6$ молями водяного газа, равно $298\,600$ кал.

Принимаем потери тепла в окружающее пространство реакционной камерой равными 15% от прихода тепла.

Тепло, уносимое при 700° из реакционной камеры сырым водородом и продувочным газом, всего $107,1$ моля, равно $583\,700$ кал.

Тепло, уносимое при 700° прореагировавшим водяным газом, всего $105,6$ моля, равно $622\,000$ кал.

Обозначим через x тепло, приносимое паром в реакционную камеру, и составим уравнение теплового баланса, принимая во внимание, что приход тепла в реакционной камере складывается из тепла, приносимого водяным газом и паром, и из тепла реакций, а расход тепла суммируется из тепла, уносимого сырым водородом, продувочным газом, прореагировавшим водяным газом, и из потерь тепла.

Получим

$$298\,600 + x + 242\,500 = 583\,700 + 622\,000 + 0,15(298\,600 + x + 242\,500),$$

откуда $x = 877\,500$ кал.

Температура водяного пара ($107,1$ моля), поступающего в реакционную камеру, соответствующая теплосодержанию $877\,500$ кал, равна 943° .

14) Тепловой расчет подогревателя водяного газа

Расчет ведем попрежнему на 1 м³ сухого водорода.

В подогревателе происходит нагревание водяного газа до 400° за счет тепла отходящего сырого водорода и продувочного газа.

Тепло, приносимое в подогреватель сырым водородом и продувочным газом, равно $583\,700$ кал.

Тепло, уносимое из подогревателя водяным газом, равно $298\,600$ кал.

Принимаем потери тепла подогревателем в окружающее пространство равными 5% от прихода тепла, или $29\,200$ кал.

Тепло x кал, уносимое сырым водородом и продувочным газом из подогревателя, определяется из уравнения теплового баланса:

$$583\,700 = 298\,600 + x + 29\,200,$$

откуда $x = 255\,900$ кал.

Температура сырого водорода и продувочного газа при выходе из подогревателя, соответствующая общему теплосодержанию $255\,900$ кал, равна 315° .

15) Тепловой расчет перегревателя пара

В перегревателе происходит нагревание пара за счет тепла продуктов горения, получающихся при сжигании прореагировавшего водяного газа.

Тепло горения прореагировавшего водяного газа:

CO	7,09 · 68 100 · 2,29 = 1 105 000 кал
H ₂	11,00 · 57 840 · 2,29 = 1 457 000 »
Всего	2 562 000 кал

Тепло, приносимое в перегреватель прореагировавшим водяным газом при температуре 700°, равно 622 000 кал.

Принимаем потери тепла перегревателем в окружающее пространство равными 10% от прихода тепла, или 318 400 кал.

Тепло, приносимое паром при 100° в перегреватель:

$$810 \cdot 44,64 \cdot 2,40 = 87 000 \text{ кал.}$$

Тепло, уносимое паром при 943° из перегревателя, равно 877 500 кал.

Тепло x кал, уносимое продуктами горения из перегревателя пара, определяется по уравнению теплового баланса:

$$2 562 000 + 622 000 + 87 000 = x + 877 500 + 318 400,$$

$$\text{откуда } x = 2 075 100 \text{ кал.}$$

Температура продуктов горения при выходе из перегревателя пара, соответствующая теплосодержанию 2 075 100 кал, равна 1 137°.

16) Потенциальная энергия сырого водорода

$$H_2 \dots\dots\dots 44,64 \cdot 57 836 = 2 580 000 \text{ кал.}$$

17) Потенциальная энергия водяного газа

CO	17,41 · 2,29 · 68 100 = 2 715 000 кал
H ₂	22,32 · 2,29 · 57 836 = 2 935 000 »

$$\text{Всего} \quad 5 670 000 \text{ кал}$$

18) Потенциальная энергия продувочного газа

$$H_2 \dots\dots\dots \frac{2 580 000}{9} = 287 000 \text{ кал.}$$

19) Тепловой баланс всего генератора

На 1 м³ сухого водорода.

Приход:

Потенциальная энергия водяного газа	5 670 000 кал	98,5%
Тепло, приносимое паром при 100°	87 000 »	1,5%
Всего	5 757 000 кал	100,0%

Расход:

Потенциальная энергия водяного газа	2 580 000 кал	44,8%
Потенциальная энергия продувочного газа	287 000 »	5,0%
Физическое тепло сырого водорода при 315°	230 300 »	4,0%
Физическое тепло продувочного газа при 315°	25 600 »	0,4%
Физическое тепло продуктов горения при 1 137°	2 075 100 »	36,1%
Потери тепла в окружающее пространство		
а) перегревателем пара	318 400 »	5,5%
б) реакционной камерой	213 000 »	3,7%
в) подогревателем водяного газа	29 200 »	0,5%
Всего	5 758 600 кал	100,0%

Графически тепловой баланс представлен на рис. 10.

20) Расходные коэффициенты

Для получения 1 м³ водорода (0°, 760 мм) расходуется:

водяного газа	2,29 м ³
пара	1,93 кг
воздуха	$56,01 \cdot 0,0224 = 1,25 \text{ м}^3$

При этом получается $\frac{1}{9} = 0,111 \text{ м}^3$ водорода (4,96 моля) в продувочном газе. Последний присоединяется к водяному газу и вместе с ним используется для восстановления реакционной массы.

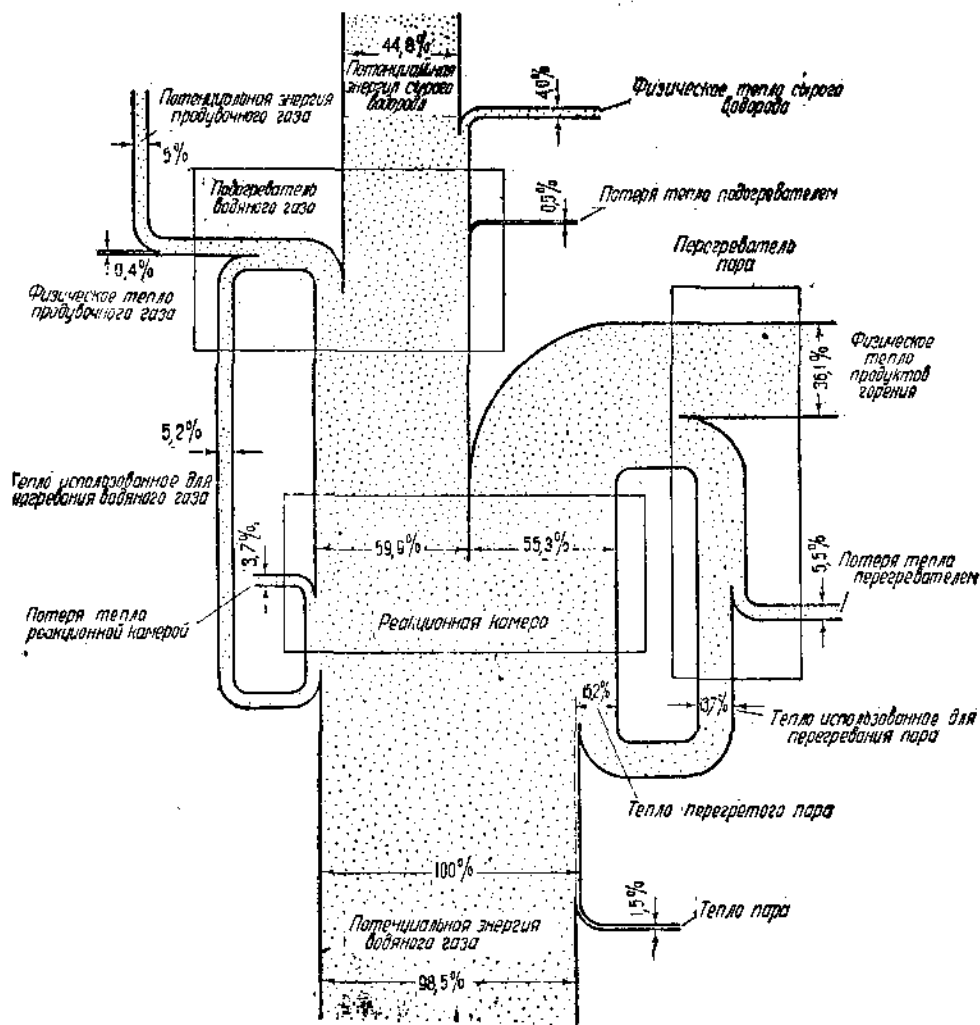


Рис. 10. Тепловой баланс генератора водорода.

Принимаем, что степень использования водорода из продувочного газа равна степени использования водорода из водяного газа, т. е.

50,7%. При этом будет дополнительно получено $0,111 \cdot 0,507 = 0,056 \text{ м}^3$ водорода, и расход водяного газа на 1 м^3 водорода будет равен

$$\frac{2,29}{1,056} = 2,17 \text{ м}^3.$$

Расходные коэффициенты пара и воздуха при этом не изменяются.

21) Недостатки железо-парового процесса

Сравнивая железо-паровой процесс получения водорода с конверсионным, можно видеть, что первый процесс обладает рядом существенных недостатков.

В конверсионном процессе весь водород, находящийся в исходном полуводяном газе, используется, и лишь небольшая часть его теряется при очистке. В железо-паровом процессе вычисленная выше степень использования водорода равна только 50,7%.

Необходимо еще отметить, что эта степень использования является теоретической и соответствует положению равновесия. В действительности, реакции не успевают доходить до равновесия, вследствие чего практическая степень использования водорода еще ниже.

В конверсионном процессе окись углерода, содержащаяся в исходном полуводяном газе, превращается в среднем на 85% в водород. Оставшаяся часть CO отделяется при очистке и присоединяется к исходному газу, и таким образом окись углерода также превращается практически целиком в водород. С другой стороны, при железо-паровом процессе окись углерода используется теоретически лишь на 59,3%, а практически еще ниже, так как равновесие не будет успевать устанавливаться.

Указанные обстоятельства объясняют высокий расход водяного газа при получении водорода железо-паровым методом. Для получения 1 м^3 водорода этим путем при выбранных условиях ведения процесса требуется теоретически $2,17 \text{ м}^3$ водяного газа, в котором находится $1,08 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ и $0,85 \text{ м}^3 \text{ CO}$. При переработке этого водяного газа конверсионным методом можно получить теоретически $1,93 \text{ м}^3 \text{ H}_2$, т. е. почти вдвое больше, чем при применении железо-парового метода.

Вычисленные степени использования водорода и окиси углерода определяются положением равновесия реакций восстановления окислов железа. Пользуясь табл. 6 и 7 и диаграммами рис. 8 и 9, можно видеть, что в присутствии твердых фаз $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO}$, повышение температуры благоприятствует протеканию реакций восстановления магнитной окиси железа водородом и окисью углерода. Поэтому при повышении температуры расход водяного газа уменьшается, но зато одновременно увеличивается расход пара. Количественное влияние температуры на расходные коэффициенты водяного газа и пара приведено ниже.

С точки зрения расхода водяного газа процесс выгоднее вести с твердыми фазами $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO}$, так как в присутствии твердых фаз FeO—Fe необходимо принять значительно большие избытки H_2 и CO при восстановлении, вследствие чего расход водяного газа увеличивается.

Существенными недостатками железо-парового процесса являются его периодичность и невысокая чистота получаемого водорода. Обычно водород, приготовленный железо-паровым методом, содержит около 0,5% CO, 0,5% CO_2 и 0,5% CH_4 .

Рассматривая тепловой баланс генератора водорода, можно видеть,

что потенциальная энергия полученного водорода составляет только $\frac{44,8}{0,985} = 45,5\%$ от потенциальной энергии исходного водяного газа. Почти весь остальной запас потенциальной энергии водяного газа расходуется при процессе непроизводительно и лишь часть потенциальной энергии продувочного газа используется для получения водорода. Наибольшее количество тепла теряется с горячими продуктами горения, и это тепло может быть использовано например для получения пара.

Кроме указанных недостатков, свойственных самому железо-паровому методу получения водорода, обычно применяемые конструкции генераторов—системы Пинч и Бамаг—являются, как уже отмечено выше, неправильными с точки зрения гидравлической теории движения горячих газов. Возможность успешной работы этих систем водородных генераторов объясняется тем, что при железо-паровом процессе имеется большой избыток тепла и отходящие продукты горения имеют очень высокую температуру ($t\ 137^\circ$), благодаря чему обеспечивается достаточный подогрев водяного пара даже при неправильном направлении газовых потоков в насадках. Несомненно однако, что путем изменения направления газовых потоков тепловой режим водородного генератора можно улучшить*). При этом следует ожидать также некоторого повышения чистоты водорода, так как при правильном направлении газовых потоков должна происходить более полная промывка генератора во время периодов продувки, чем при существующем направлении, когда может иметь место обратное направление части газового потока и частичное смешивание выходящего газа с поступающим.

Выше было отмечено, что повышение температуры благоприятствует протеканию реакций восстановления Fe_3O_4 до FeO окисью углерода и водородом и что обе эти реакции протекают с поглощением тепла. Обратный процесс—разложения водяного пара—происходит с выделением тепла, и повышение температуры препятствует полноте его протекания. Принимая во внимание эти обстоятельства, следовало бы производить сильное перегревание водяного газа во время периодов восстановления, чтобы препятствовать при этом понижению температуры, а водяной пар во время периодов газования нагревать меньше, чтобы не допускать при этом повышения температуры. В водородных генераторах систем Пинч и Бамаг происходит наоборот: водяной газ подогревается немного или совсем не подогревается, а водяной пар сильно перегревается.

22) Использование тепла продуктов горения для получения пара

Из теплового баланса водородного генератора видно, что $\frac{36,1}{0,985} = 36,7\%$ от потенциальной энергии водяного газа теряется с продуктами горения, нагретыми до $t\ 137^\circ$. Путем пропускания последних через паровой котел возможно использовать значительную часть этого теряющегося тепла для получения пара.

1 м³ сухого водяного газа, после восстановления и сжигания, дает 93,06 моль продуктов горения. Положим, что в газоходе от водород-

*) См. М. Равич, Производство водяного газа и водорода, стр. 108.

Таблица 3

Расходные коэффициенты водяного газа и пара при различных температурах

t°С	Состав газовой фазы при равновесии, %					Степень использования	Теоретический расход водяного газа,				Теоретический расход пара			
	Восстановление						с учетом потерь при продувке			без учета потерь при продувке м³/м³	с учетом потерь при продувке м³/м³			
	Газованне						без учета потерь при продувке м³/м³	без использования водяного газа м³/м³	с использованием водяного газа м³/м³					
	CO	H₂	CO₂	H₂O	N₂							H₂	H₂O	
600	19,8	35,3	22,8	16,3	5,8	68,5	31,5	0,271	0,475	0,507	0,682	1,46	1,62	1,30
700	15,4	23,9	27,2	27,7	5,8	46,3	53,7	0,507	0,593	0,682	0,682	2,16	2,40	1,93
800	12,0	15,4	50,3	36,3	5,8	29,8	70,2	0,682	0,682	0,682	0,682	3,35	3,72	2,99
900	9,6	9,5	33,1	42,0	5,8	18,4	81,6	0,803	0,745	0,803	0,745	5,42	6,02	4,84

ного генератора до парового котла продукты горения остывают до 1000° . Теплосодержание их при этой температуре равно 775 200 кал.

Положим далее, что продукты горения охлаждаются в паровом котле до 300° и 85 % полученного тепла используется для получения пара. Теплосодержание продуктов горения при 300° равно 218 000 кал.

Тепло, используемое для парообразования:

$$(775\,200 - 218\,000) \cdot 0,85 = 473\,600 \text{ кал.}$$

Если пар в паровом котле получается под давлением 10 ат, то расход тепла для получения 1 кг пара равен 666 000 кал.

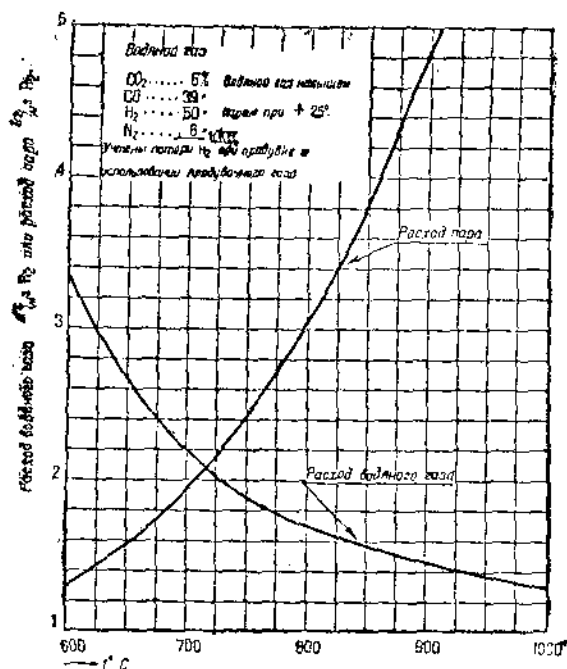


Рис. 11. Зависимость расходных коэффициентов водяного газа и пара от температуры.

Получится пара в паровом котле

$$\frac{473\,600}{666\,000} = 0,71 \text{ кг}$$

или на 1 м³ водорода

$$0,71 \cdot 2,29 = 1,62 \text{ кг.}$$

Таким образом путем использования тепла, теряющегося с продуктами горения, можно получить $\frac{1,62 \cdot 100}{1,93} = 84\%$ пара от количества, требующегося для процесса.

23) Влияние температуры на расходные коэффициенты водяного газа и пара

Пользуясь изложенным выше методом расчета, можно легко вычислить положение равновесия и расходные коэффициенты газа и пара

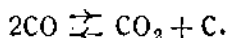
при любых температурах. Результаты таких подсчетов, произведенных для водяного газа прежнего состава при температурах 600—900°, собраны в табл. 8. Для сравнения в таблице приведены также вычисленные выше расходные коэффициенты для температуры 700°.

На рис. 11 представлено изменение с температурой теоретических расходных коэффициентов водяного газа и пара, с учетом потерь водорода при продувке и с возможным частичным использованием водорода продувочного газа.

Из этой диаграммы можно видеть, что расход водяного газа при увеличении температуры понижается, причем вначале быстро, а затем медленнее. С другой стороны, при увеличении температуры расход водяного пара очень быстро возрастает. Наиболее выгодная температура, при которой следует вести железо-паровой процесс, определяется стоимостью водяного газа и пара. Так как водяной газ значительно дороже пара, то процесс выгоднее вести при высоких температурах. Если 1 м³ водяного газа стоит в 8 раз дороже 1 кг пара, то, пользуясь диаграммой, легко видеть, что в этом случае наиболее выгодная температура находится около 850°. При этой температуре суммарная стоимость водяного газа и пара является наименьшей, и при повышении или при понижении температуры суммарная стоимость возрастает. Если 1 м³ водяного газа стоит более, чем в 8 раз, дороже 1 кг пара, то наиболее выгодная температура находится выше 850°, и наоборот. Конечно, допустимый верхний предел температуры ограничивается устойчивостью реакционной массы при высоких температурах.

24) Выделение углерода на поверхности реакционной массы

Выше было отмечено, что в водородном генераторе при периоде восстановления имеет место частичное разложение окиси углерода на углекислоту и углерод:



Эта реакция является обратимой (так называемое генераторное равновесие), и возможность выделения углерода зависит от температуры и парциальных давлений окиси углерода и углекислоты в газовой фазе. При повышении температуры равновесие передвигается влево, и стремление окиси углерода к разложению на углекислоту и углерод уменьшается. Наибольшая возможность выпадения углерода существует в месте входа водяного газа в реакционную камеру и, по мере протекания реакций восстановления, с уменьшением парциального давления окиси углерода и увеличением парциального давления углекислоты, возможность выпадения углерода уменьшается.

Количественно возможность протекания реакции определяется величиной изменения свободной энергии или сродством реакции при данных условиях. Изменение свободной энергии системы при протекании нашей реакции разложения окиси углерода на углекислоту и углерод, определяется выражением:

$$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}; \quad \Delta F = RT \left(\ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} - \ln K \right).$$

Здесь ΔF *) есть изменение свободной энергии при образовании 1 моля углекислоты из 2 молей окиси углерода, P_{CO_2} и P_{CO} — парциальные давления CO_2 и CO в данной газовой смеси и K — константа равновесия реакции, равная отношению $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$ при равновесии. Подставляя вместо R его числовое значение (в кал) и переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\Delta F = 4,579 \cdot T \left(\log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} - \log K \right). \quad (1)$$

Это уравнение дает возможность найти величину и знак свободной энергии при любых условиях.

Константа равновесия K в зависимости от температуры определяется уравнением

$$\log K = + \frac{8208}{T} - \log T - 5,46. \quad (2)$$

Определим возможность выделения углерода в водородном генераторе при 600° . В этом случае $\log K = +1,00$ [по уравнению (2)]. В исходном водяном газе, при общем давлении 1 ат, парциальные давления CO_2 и CO равны $P_{\text{CO}_2} = 0,048$ ат и $P_{\text{CO}} = 0,378$ ат. В прореагировавшем водяном газе парциальные давления равны $P_{\text{CO}_2} = 0,228$ ат и $P_{\text{CO}} = 0,198$ ат.

Изменение свободной энергии при образовании 1 моля CO_2 в исходном, водяном газе равно

$$\Delta F = 4,579 \cdot 873 \left(\log \frac{0,048}{0,378^2} - 1,00 \right) = -5890 \text{ кал.}$$

В прореагировавшем водяном газе изменение свободной энергии равно

$$\Delta F = 4,579 \cdot 873 \left(\log \frac{0,228}{0,198^2} - 1,00 \right) = -940 \text{ кал.}$$

При определенных парциальных давлениях CO и CO_2 и температуре возможность превращения окиси углерода в углекислоту и углерод зависит от знака свободной энергии. Если свободная энергия имеет отрицательное значение ($\Delta F < 0$), т. е. если протекание реакции связано с выделением свободной энергии, то рассматриваемая реакция вполне возможна и должна иметь место, если только она обладает заметной скоростью. Рассматриваемая реакция разложения окиси углерода на углекислоту и углерод при температурах, имеющих место в водородном генераторе, хотя обладает очень незначительной скоростью, но сильно ускоряется в присутствии восстановленного железа.

Если свободная энергия имеет положительное значение ($\Delta F > 0$), т. е. если протекание реакции связано с поглощением свободной энергии, то рассматриваемая реакция невозможна, и стремится пройти обратная реакция. При равновесии свободная энергия равна нулю, и протекание реакции как в ту, так и в другую сторону невозможно.

*) $+ \Delta F$ есть увеличение свободной энергии системы при протекании реакции изотермически, при постоянном давлении, и обратимо. $-\Delta F$ есть максимальная работа, которая может быть получена во время протекания реакции при указанных условиях.

В нашем случае, при температуре 600°, разложение окиси углерода на углекислоту и углерод вполне возможно как в начальном, так и в прореагировавшем водяном газе. При этом по мере хода реакции восстановления свободная энергия реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ становится более положительной, следовательно стремление к выделению углерода уменьшается.

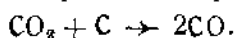
Пользуясь уравнениями (1) и (2), можно легко вычислить значения свободной энергии при любых температурах. Результаты таких подсчетов для температур 600—900° собраны в табл. 9 и графически представлены на рис. 12.

Таблица 9

Свободная энергия реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ при различных условиях

$t^\circ \text{C}$	P_{CO_2} ат	P_{CO} ат	$\log K$	ΔF , кал
Исходный водяной газ				
600	0,048	0,378	+1,000	- 5 890
700	0,048	0,378	-0,013	- 2 050
800	0,048	0,378	-0,842	+ 1 810
900	0,048	0,378	-1,532	+ 5 680
Прореагировавший водяной газ				
600	0,228	0,198	+1,000	- 940
700	0,272	0,154	-0,013	+ 4 770
800	0,305	0,120	-0,842	+10 650
900	0,331	0,096	-1,532	+16 580

Можно видеть, что в исходном водяном газе окись углерода может распадаться на углекислоту и углерод при температурах ниже 760°, а в прореагировавшем водяном газе, находящемся в равновесии с Fe_3O_4 и FeO , при температурах ниже 620°. При этих температурах свободная энергия реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ равна нулю и окись углерода находится в равновесии с углекислотой. При температурах, выше указанных, стремится протекать обратная реакция:



На основании полученных результатов можно сделать вывод, что если вести железо-паровой процесс при температурах не ниже 760° и предварительно нагревать водяной газ до этой температуры, то выделение углерода не должно иметь места. Предварительное нагревание водяного газа до температур не ниже 760° необходимо, чтобы предупредить возможность соприкосновения менее нагретого водяного газа с реакционной массой. Выше, исходя из условий восстановления Fe_3O_4 до FeO окисью углерода и водородом, было также указано на целесообразность предварительного сильного нагревания водяного газа. Таким образом путем изменения температурного режима работы водородного генератора можно избежать выделения углерода на поверхности реакционной массы во время периодов восстановления и получить во время периодов газования более чистый водород.

Можно также препятствовать выделению углерода из водяного газа во время периодов восстановления путем увеличения отношения CO_2/CO . Достигнуть этого можно прибавлением к водяному газу углекислоты или водяного пара, или если применять водяной газ, частично подвергнутый предварительному горению. Пользуясь приведенными данными о равновесии $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, можно опреде-

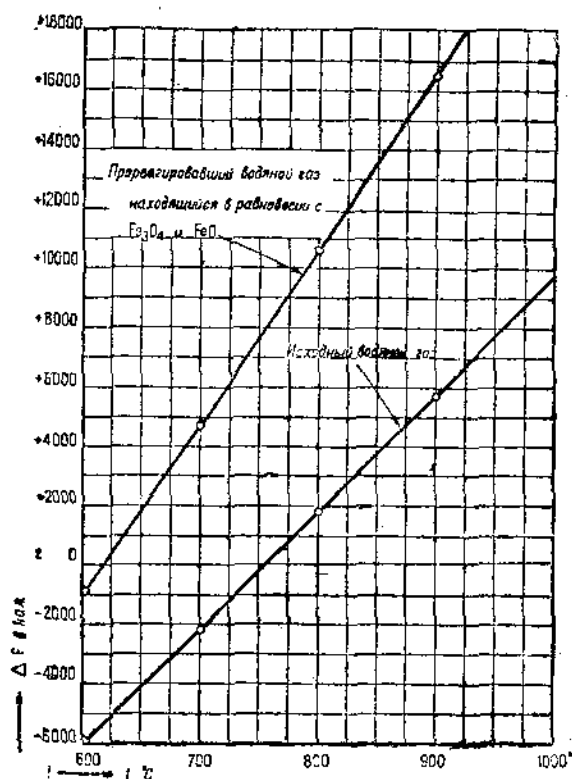


Рис. 12. Свободная энергия реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ при различных условиях.

лить, какое количество углекислоты следует прибавить к водяному газу, чтобы избежать выделения углерода.

Протекание реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ становится невозможным, когда CO_2 и CO находятся в равновесии

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = K.$$

При температуре 600° $K \approx 10,0$. Обозначив через x количество CO_2 , прибавляемое к 100 объемам водяного газа, получим:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{4,8 + x}{100 + x}; \quad P_{\text{CO}} = \frac{37,8}{100 + x}.$$

Следовательно при температуре 600°

$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{(100 + x)(4,8 + x)}{37,8} = 10,$$

откуда $x = 76,3$. Конечно определенное таким образом x является максимальным и соответствует условиям равновесия. Рассмотренный метод предупреждения выделения углерода связан со значительным увеличением расхода водяного газа на единицу получаемого водорода.

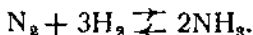
ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Тэйлор, Производство водорода, перев. 1930.
2. Л. Фокиц, Синтез аммиака, 1932.
3. Н. Чистяков, Производство водорода и водяного газа, 1933.
4. М. Равич, Производство водяного газа и водорода, 1933.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

СИНТЕЗ АММИАКА

Получение аммиака путем непосредственного соединения азота и водорода основано на обратимой реакции



Реакция образования аммиака сопровождается выделением тепла и значительным уменьшением объема, поэтому низкие температуры и высокие давления благоприятствуют полноте соединения азота с водородом. Наоборот, при повышении температуры и понижении давления содержание аммиака в равновесной смеси уменьшается и происходит его диссоциация на свободные азот и водород.

Низший предел температуры, при которой скорость образования аммиака является достаточной для промышленного применения, зависит от свойств катализатора, в присутствии которого производится синтез, а также от чистоты азото-водородной смеси. Чем большею активностью обладает применяемый катализатор, тем ниже температура, при которой процесс образования аммиака протекает с достаточной скоростью. Понижение температуры вызывает однако необходимость более полной очистки азото-водородной смеси, так как чем больше активность катализатора и ниже температура, тем сильнее действие загрязнений. Наиболее распространенные в промышленности сплавленные железные катализаторы обладают достаточной активностью при температурах около 500—550°.

Давления, применяемые в промышленности синтетического аммиака, сильно различаются в различных системах. Так, в системе Уде процесс производится под давлением 100 ат, в системах Габер-Боша, Фаузера, Найтроджен и в системах Американской лаборатории связанного азота применяются давления от 200 до 300 ат, и наконец в системах Клода и Казале применяются давления 750—1 000 ат.

Нижеследующий расчет процесса синтеза аммиака произведен для среднего давления 300 ат и применительно к системе Найтроджен.

При всех применяемых в промышленности температурах и давлениях соединение азота и водорода в аммиак, даже при установившемся равновесии, протекает далеко не полностью. Поэтому от продуктов реакции производится отделение образовавшегося аммиака, и непрореагировавшие азот и водород направляются снова в колонну синтеза, в другую — в системе Клода, или в ту же самую во всех остальных системах.

Схема процесса синтеза аммиака, в соответствии с которой произведен дальнейший расчет, представлена на рис 13.

Колонна синтеза в верхней части содержит реакционную камеру, заполненную катализатором, и в нижней части — теплообменник. Газовая смесь входит в верхнюю часть колонны, проходит по кольцеобразному пространству вдоль внутренней поверхности стенок колонны и поступает в нижнюю часть теплообменника. Поднимаясь по междутрубному пространству теплообменника, газовая смесь нагревается за счет тепла отходящих прореагировавших газов, после чего по трубкам, расположенным в слое катализатора, поступает в верхнюю часть реакционной камеры. Для регулирования температуры служит обводная труба, позволяющая примешивать холодный газ к горячему в верхней части реакционной камеры. Далее газы проходят слой катализатора сверху вниз и поступают в теплообменник. Здесь прореагировавшие газы, проходя по трубкам, отдают тепло поступающему газу, после чего выходят внизу колонны.

По выходе из колонны синтеза газовая смесь проходит первый конденсатор, охлаждаемый водой, где конденсируется главная масса образовавшегося аммиака. Жидкий аммиак отделяется от газов в сепараторе, а газы засасываются циркуляционным насосом.

В азото-водородной смеси, полученной конверсионным путем из водяного газа, кроме водорода и азота присутствуют инертные газы — метан и аргон — в количествах около 0,5 % CH_4 и 0,3 % Ar . Эти

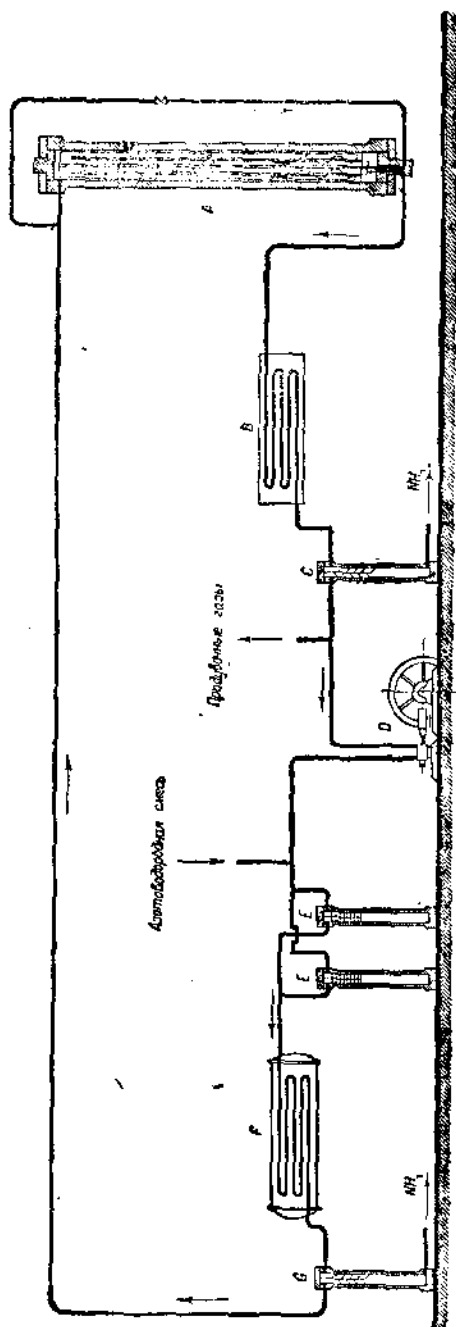


Рис. 13. Схема процесса синтеза аммиака.

А — колонна синтеза; В — водяной конденсатор; С — сепаратор аммиака; D — циркуляционный насос; E — аммиачный конденсатор; F — сепаратор аммиака.

газы хотя повидимому и не влияют на самый процесс катализа, но накапливаются постепенно в цикле, понижают при этом парциальные давления реагирующих азота и водорода и тем самым отрицательно влияют на количество образующегося аммиака. Для поддержания количества инертных примесей на определенном уровне приходится часть газа из цикла выпускать. Количество этого продувочного газа зависит от количества примесей в поступающей азото-водородной смеси и от допустимого содержания примесей в цикле. Наиболее выгодно отводить продувочные газы из цикла перед циркуляционным насосом, так как при этом имеет место минимальная потеря азото-водородной смеси. При работе на азото-водородной смеси, полученной из коксового газа путем глубокого охлаждения, или при работе на электролитическом водороде и азоте, полученном путем ректификации воздуха, производить продувку почти не требуется, так как в этих случаях азото-водородная смесь, поступающая на синтез, является очень чистой.

К газам после циркуляционного насоса прибавляется свежая азото-водородная смесь, и газы пропускаются через фильтр для отделения масла, увлекаемого из компрессоров. Далее газовая смесь, для более полного выделения аммиака, охлаждается во втором конденсаторе за счет теплоты испарения жидкого аммиака. Выделившийся аммиак отделяется в сепараторе, а газы поступают обратно в колонну синтеза.

Переходим к расчету процесса синтеза.

1) Равновесие $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Положение равновесия реакции синтеза аммиака изучалось продолжительное время большим числом исследователей. Особенно важными являются работы Габера (Haber) с сотрудниками, Нернста и Иосра (Nernst и Jost), Клода (Claude), Ларсона и Доджа (Larson и Dodge)*).

Значения константы равновесия, полученные Габером при давлении 30 ат, не согласуются со значениями Клода и Ларсона, полученными при давлениях до 1000 ат. Опыты последних исследователей показывают, что при переходе к высоким давлениям константа равновесия уменьшается, несмотря на постоянство температуры. Объясняется это отступлениями реагирующих газов, в особенности аммиака, от законов идеальных газов. Теоретическое исследование влияния на положение равновесия отступлений реагирующих газов от законов идеальных газов произведено Гильспай (Gillespie) и Битти (Beattie)**). Уравнения, выведенные этими исследователями, выражают влияние давления на положение равновесия при различных температурах. Эти уравнения однако являются весьма сложными, и для всех практических целей удобнее пользоваться следующим эмпирическим уравнением Ларсона и Доджа:

$$\log K = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \log T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + I. \quad (1)$$

*) Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2918 (1923). Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 357 (1924)

**) Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4239 (1930).

В этом уравнении K есть константа равновесия, равная

$$K = \frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}},$$

причем P_{N_2} , P_{H_2} и P_{NH_3} определяются обычным образом как произведения общего давления на молярные отношения. Для учета влияния давления на величину константы равновесия, Ларсон и Додж придают различные числовые значения коэффициенту β и интегральной константе I в уравнении (1). Эти значения β и I приведены в табл. 10. Пользуясь этой таблицей и уравнением (1), можно подсчитать числовое значение K для любых температур и давлений.

Таблица 10

Числовые значения β и I в уравнении Ларсона и Доджа

Давление, в ата	β	I
10	0	-1,993
30	+3,4 · 10 ⁻⁵	-2,021
50	+1,256 · 10 ⁻⁴	-2,090
100	+1,256 · 10 ⁻⁴	-2,113
300	+1,256 · 10 ⁻⁴	-2,206
600	+1,8856 · 10 ⁻³	-3,059
1 000	+2,6833 · 10 ⁻³	-4,473

2) Расчет равновесного состава

Содержание аммиака в равновесной смеси зависит от температуры, давления и от начального состава газовой смеси до реакции. Исходная смесь может состоять из различных количеств азота, водорода, аммиака и инертных газов, не участвующих в реакции.

Если смесь до реакции содержит азот и водород в эквивалентном соотношении, т. е. $H_2:N_2=3:1$, и не содержит инертных газов, то расчет равновесного состава производится следующим образом.

Положим, что в 100 молях равновесной газовой смеси находится x_{NH_3} молей аммиака, x_{N_2} молей азота и x_{H_2} молей водорода. При атмосферном давлении x_{NH_3} , x_{N_2} и x_{H_2} соответствуют содержаниям NH_3 , N_2 и H_2 в газовой смеси в объемных процентах. При высоких давлениях, вследствие различной сжимаемости отдельных газов, объемные проценты изменяются. Если общее давление, под которым находится смесь, равно P , то парциальные давления отдельных газов равны

$$P_{NH_3} = \frac{x_{NH_3}}{100} P, \quad P_{N_2} = \frac{x_{N_2}}{100} P, \quad P_{H_2} = \frac{x_{H_2}}{100} P.$$

Подставив эти выражения для парциальных давлений в формулу константы равновесия, получим:

$$K = \frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{NH_3}} = \frac{x_{N_2}^{\frac{1}{2}} \cdot x_{H_2}^{\frac{3}{2}} \cdot P}{100 \cdot x_{NH_3}}. \quad (2)$$

Для определения x_{NH_3} примем во внимание, что

$$x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 100 \quad (3)$$

и в рассматриваемом частном случае

$$\frac{x_{H_2}}{x_{N_2}} = 3. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (2)–(4), получим

$$\frac{100x_{NH_3}}{(100 - x_{NH_3})^2} = 0,3248 \frac{P}{K}. \quad (5)$$

Для примера определим содержание аммиака при температуре 530° и давлении 300 атм при равновесии в газовой смеси, получающейся исходя из смеси эквивалентных количеств водорода и азота. Для давления 300 атм , коэффициент β и интегральная константа I в уравнении (1) имеют следующие значения:

$$\beta = + 1,256 \cdot 10^{-4};$$

$$I = - 2,206.$$

Из уравнения (1) подстановкой $T = 530 + 273 = 803$ и указанных значений β и I находим константу равновесия:

$$\log K = 2,435,$$

$$K = 272.$$

По уравнению (5) находим x_{NH_3} :

$$\frac{100x_{NH_3}}{(100 - x_{NH_3})^2} = \frac{0,3248 \cdot 300}{272};$$

$$x_{NH_3} = 21,85 \text{ моля}$$

Из уравнений (3) и (4) можно определить x_{H_2} и x_{N_2} :

$$x_{H_2} + x_{N_2} = 78,15$$

$$\frac{x_{H_2}}{x_{N_2}} = 3,$$

откуда $x_{H_2} = 58,63 \text{ моля}$ и $x_{N_2} = 19,52 \text{ моля}$.

Таким образом, если смесь, находящуюся в равновесии при 530°C и 300 атм , быстро охладить, чтобы заморозить равновесие и расширить до 1 атм , то состав ее будет следующий: $21,85\% \text{ NH}_3$, $58,63\% \text{ H}_2$ и $19,52\% \text{ N}_2$.

Если в исходной смеси до реакции, кроме эквивалентных количеств водорода и азота, находится еще аммиак, то метод расчета не изменяется.

Если реакционная смесь газов содержит азот и водород не в эквивалентном соотношении, или если в ней, кроме азота, водорода и аммиака, находятся еще инертные газы, то приведенный метод расчета не применим, так как в этих случаях оказываются неизвестными отношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$ и давление, под которым находится смесь реагирующих азота, водорода и аммиака при равновесии. Расчет равновесного состава в общем случае, когда исходная смесь содержит любые количества азота, водорода, аммиака и инертных газов, производится следующим образом.

Обозначим количества молей азота, водорода, аммиака и метана, находящиеся в исходной смеси, соответственно через a_{N_2} , a_{H_2} , a_{NH_3} и a_{CH_4} . Положим, что для того, чтобы установилось равновесие, должно прореагировать α молей азота; тогда парциальные давления всех газов при равновесии будут равны

$$\left. \begin{aligned} P_{N_2} &= \frac{a_{N_2} - \alpha}{\Sigma a - 2\alpha} \cdot P \\ P_{H_2} &= \frac{a_{H_2} - 3\alpha}{\Sigma a - 2\alpha} \cdot P \\ P_{NH_3} &= \frac{a_{NH_3} + 2\alpha}{\Sigma a - 2\alpha} \cdot P \\ P_{CH_4} &= \frac{a_{CH_4}}{\Sigma a - 2\alpha} \cdot P \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где $\Sigma a = a_{N_2} + a_{H_2} + a_{NH_3} + a_{CH_4}$ есть общее количество молей исходной смеси, и P —общее давление. После подстановки парциальных давлений в формулу константы равновесия, получим

$$\frac{(a_{N_2} - \alpha)(a_{H_2} - 3\alpha)^3}{(\Sigma a - 2\alpha)^2(a_{NH_3} + 2\alpha)^3} = \left(\frac{K}{P}\right)^2 \quad (7)$$

Пользуясь этим уравнением, можно определить для любых условий α , и затем при помощи уравнений (6)—равновесный состав. Легко видеть, что уравнение (7) для случая чистой стехиометрической смеси, когда $a_{H_2} = 3a_{N_2}$ и $a_{CH_4} = 0$, превращается в уравнение (5).

Для примера определим состав равновесной смеси при температуре 530° и давлении 300 ат , причем положим, что исходная смесь содержит 20% N_2 , 70% H_2 и 10% CH_4 . Если исходить из 100 молей смеси до реакции, то $a_{N_2} = 20$, $a_{H_2} = 70$, $a_{NH_3} = 0$ и $a_{CH_4} = 10$. Для выбранных условий температуры и давления, константа равновесия равна $K = 272$. Применяя уравнение (7), получим

$$\frac{(20 - \alpha)(70 - 3\alpha)^3}{(50 - \alpha)^2 \cdot \alpha^3} = \left(\frac{272}{300}\right)^2 \cdot 16 = 13,16,$$

откуда $\alpha = 7,50$ моля.

Парциальные давления газов при равновесии равны:

$$P_{NH_3} = \frac{15 \cdot 300}{85} = 52,9 \text{ ат}$$

$$P_{H_2} = \frac{47,5 \cdot 300}{85} = 167,7 \text{ »}$$

$$P_{N_2} = \frac{12,5 \cdot 300}{85} = 44,1 \text{ »}$$

$$P_{CH_4} = \frac{10 \cdot 300}{85} = 35,3 \text{ »}$$

Всего . . . 300,0 ат

Состав газовой смеси, охлажденной для замораживания равновесия и расширенной до 1 ат, равен: 17,6% NH_3 , 55,9% H_2 , 14,7% N_2 , 11,8% CH_4 .

Для определения содержания аммиака в равновесной смеси можно также пользоваться номограммой, составленной Тонниоло и Джам-

марко (С. Toniolo и G. Giammarco) *) и представленной на рис. 14.

Эта номограмма дает возможность быстро определить равновесное содержание аммиака при любых условиях температуры и давления и при любом составе исходной смеси до реакции. Она построена таким образом, что представляется возможным при низких давлениях пользоваться данными Габера, а при высоких давлениях—данными Ларсона и Доджа [уравнением (1)]. Последние данные при низких давлениях практически совпадают с данными Габера. Пользоваться номограммой надо следующим образом.

а) При стехиометрическом соотношении между азотом и водородом и при отсутствии инертных газов пользуются только тремя нижними шкалами. Прямая линия, например *aa*, соединяющая эти три шкалы, отмечает на них соответствующие друг другу значения давления, температуры и содержания аммиака. Если известны два из этих переменных факторов, то третий определяется номограммой.

Необходимо иметь в виду, что точка *A* на шкале температуры *тп* получается путем проекции с вышепомещенной шкалы или с нижепомещенной небольшой диаграммы в зависимости от того, применяются ли данные Габера или, что правильнее при высоких давлениях, данные Ларсона.

Прямая *aa* показывает, что при 600 ат и 550° в равновесной смеси содержится 32 % NH_3 . Точка *A* получилась посредством проекции на прямую *тп* точки пересечения (в нижепомещенной диаграмме) кривой для 550° с горизонтальной прямой, соответствующей 600 ат. По данным Габера в этом случае получилось бы 25,5% NH_3 , что очевидно неправильно.

б) В присутствии инертных газов и при любом соотношении между азотом и водородом следует пользоваться всеми шкалами. Надо соединить прямой линией точки, отвечающие отношению $r = \frac{\% \text{H}_2}{\% \text{N}_2}$ и содержанию инертных газов в процентах на соответствующих шкалах, и отметить точку на прямой *rS*. Эту точку надо далее соединить прямой линией с точкой, отвечающей общему давлению на верхней шкале, и получить таким образом «исправленное давление», на основании которого, как и в случае (а), определяют условия равновесия. «Исправленное давление» в данном случае является тем давлением, под которым должна была бы находиться чистая стехиометрическая азото-водородная смесь, чтобы содержание аммиака в смеси, получающейся из нее при равновесии, равнялось содержанию аммиака в рассматриваемом случае. Таким образом верхняя часть номограммы служит для поправок на давление и на стехиометрический состав смеси. В случае чистой стехиометрической смеси «исправленное давление» равно действительному.

Для примера определим содержание аммиака при равновесии в том случае, когда исходная смесь имеет следующий состав: 70% H_2 , 20% N_2 , и 10% CH_4 ; следовательно $r = \frac{70}{20} = 3,5$. Если действительное давление равно 800 ат, то «исправленное давление» будет равно

*) Giorn. di Chim. Ind. & Appl., 15, № 5, 219 (1933); «Журн. хим. пром.», № 3, 39 (1934).

600 ат, и тогда при равновесии содержание NH_3 составит 32%. Этот результат должен быть исправлен, потому что для содержания инертных газов и для отношения r следует брать величины, соответствующие равновесию, между тем как мы брали их начальные величины. По мере протекания реакции, содержание инертных газов и отклонение от отношения r увеличиваются, и вследствие этого задерживается образование аммиака.

Если через a обозначить содержание аммиака в долях единицы, то количество инертных газов i_e и отношение r_e при равновесии можно приблизительно определить следующим образом *):

$$i_e = \frac{10}{1-a} = \frac{10}{1-0,32} = 14,7\%;$$

$$r_e = \frac{\% \text{H}_2 - 1,5a}{\% \text{N}_2 - 0,5a} = \frac{70 - 48}{20 - 16} = 5,5.$$

На основании этих новых значений i_e и r_e получается новое значение «исправленного давления»: 540 ат, которое соответствует содержанию 30% NH_3 при равновесии и при 550°. Это последнее значение содержания аммиака не особенно отличается от первоначального, и не стоит пытаться получить еще большее приближение для величин i_e и r_e при равновесии (вторая попытка дала бы 30,5% NH_3).

Следует отметить, что некоторые шкалы номограммы имеют двойное деление соответственно высоким и низким давлениям, и при пользовании номограммой следует выбирать то или другое деление, придерживаясь его во всем расчете.

3) Выделение жидкого аммиака

Упругость паров жидкого аммиака, выделяющегося в конденсаторе при высоком давлении азото-водородной смеси, значительно выше упругости паров чистого жидкого аммиака в отсутствии азото-водородной смеси. Это увеличение концентрации паров аммиака в газовой фазе, содержащей сжатую азото-водородную смесь, можно объяснить, с одной стороны, давлением, производимым на жидкий аммиак сжатым посторонним газом, с другой стороны—растворяющим действием сжатого постороннего газа на насыщенный пар жидкости **), и наконец присутствие постороннего газа может влиять на увеличение ассоциации молекул насыщенного пара.

Количественно увеличение концентрации паров аммиака над жидким аммиаком в присутствии сжатой азото-водородной смеси ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$) измерено Ларсоном и Блэком (С. Black) ***). Результаты этих измерений представлены в табл. 11 и на рис. 15.

*) Пользуясь уравнениями (6), можно определить точные значения i_e и r_e при равновесии ($i_e = 13,2\%$ и $r_e = 4,3$), однако вследствие незначительного влияния, оказываемого изменением i и r на содержание аммиака, конечный результат при этом почти не изменяется (точно: 31% NH_3).

**) Н. C. Purles нашел, что растворяющее действие в рассматриваемом случае, при давлениях до 600 ат, повидимому не имеет значения [Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 1026 (1929)].

***) Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1015 (1925).

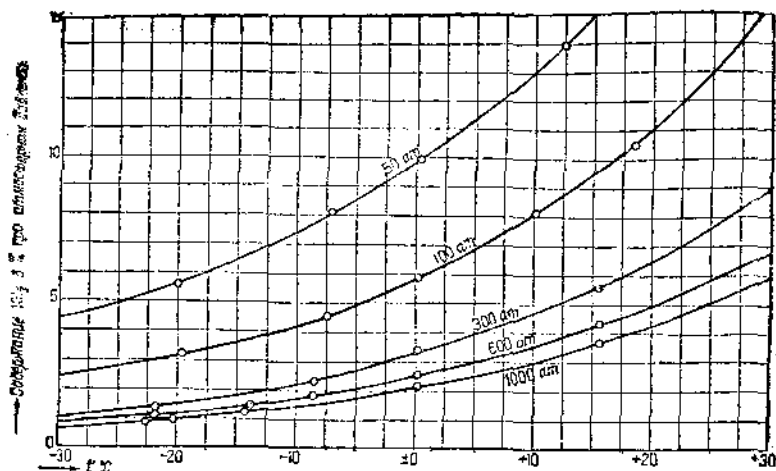


Рис. 15. Концентрация паров аммиака над жидким аммиаком в присутствии сжатой азото-водородной смеси.

Таблица 11

Концентрация паров аммиака над жидким аммиаком в присутствии сжатой азото-водородной смеси

(Ларсон и Блэк)

Общее давление, ат	° C	Вычислен., % NH ₃ x	Наблюд., % NH ₃	Общее давление, ат	° C	Вычислен., % NH ₃ x	Наблюд., % NH ₃
50	-20,0	3,68	5,70	300	-22,0	0,55	1,40
	-6,8	6,60	8,08		-8,6	1,02	2,27
	0,0	8,52	10,00		0,0	1,42	3,40
	10,0	12,00	13,97		15,5	2,43	5,55
	18,7	16,20	19,21		-22,0	0,27	1,18
100	-19,8	1,88	3,37	600	-14,0	0,42	1,45
	-7,6	3,20	4,52		-8,6	0,51	1,83
	0,0	4,26	5,81		0,0	0,71	2,46
	9,9	6,00	8,17		15,5	1,22	4,32
	18,0	7,90	10,50		-22,5	0,16	1,03
				1000	-20,4	0,18	1,08
					-14,2	0,25	1,33
					0,0	0,43	2,09
					15,5	0,73	3,67

В третьей графе таблицы приведено содержание аммиака, вычисленное обычным образом по формуле $x = \frac{100 \cdot P_{NH_3}}{P}$, исходя из упругости насыщенного пара чистого аммиака. Различие между вычисленными таким образом и наблюдаемыми содержаниями аммиака в газовой фазе увеличивается при повышении давления.

4) Растворимость азото-водородной смеси в жидком аммиаке

Азот и водород, находящиеся под высоким давлением, в значительной степени растворяются в жидком аммиаке, выделяющемся в конденсаторах. Ларсон и Блэк *) измерили количественно коэффициенты абсорбции азота и водорода при растворении в жидком аммиаке стехиометрической азото-водородной смеси ($H_2 : N_2 = 3 : 1$) при температурах от $-25,2^\circ$ до $+22^\circ C$ и при давлениях 50, 100 и 150 ат. Результаты этих измерений приведены в табл. 12 и на рис. 16.

Таблица 12

Растворимость смеси азота и водорода 1:3 в жидком аммиаке

(Ларсон и Блэк)

t° C	Коэффициенты абсорбции			Отношение коэффициентов абсорбции H ₂ и N ₂
	H ₂	N ₂	Всего	
Общее давление 50 ат				
-25,2	1,62	0,73	2,35	2,22
-18,5	1,90	0,84	2,74	2,26
-10,0	2,07	0,94	3,01	2,20
- 3,0	2,35	1,08	3,43	2,18
0,0	2,61	1,15	3,76	2,27
2,5	2,70	1,19	3,89	2,27
19,0	3,19	1,46	4,65	2,18
Общее давление 100 ат				
-25,0	3,30	1,35	4,65	2,44
-20,0	3,66	1,46	5,12	2,50
-16,5	3,85	1,63	5,48	2,36
-10,0	4,43	1,83	6,26	2,42
- 5,2	4,84	2,02	6,86	2,39
0,0	5,28	2,28	7,56	2,31
22,0	7,54	3,21	10,75	2,35
Общее давление 150 ат				
-22,0	4,70	1,89	6,59	2,48
-17,2	5,12	2,09	7,21	2,45
- 9,5	6,20	2,44	8,64	2,54
- 7,2	6,30	2,58	8,88	2,44
5,0	8,22	3,33	11,55	2,47
13,3	9,42	3,61	13,03	2,61

Коэффициенты абсорбции, приведенные в таблице и на диаграмме, выражены числом кубических сантиметров газов, при 0° и 760 мм растворенных в 1 г жидкого аммиака при соответствующих температурах и давлениях.

*) Ind. Eng. Chem., 17, № 7, 715 (1925).

Приведенные данные показывают, что растворимость как азота, так и водорода возрастает с температурой, причем при повышении температуры на 50° растворимость увеличивается более, чем вдвое. Далее

можно видеть, что при постоянной температуре растворимость приблизительно следует закону Генри, т. е. является пропорциональной давлению.

5) Расчет цикла синтеза

Положим, что азото-водородная смесь, поступающая на синтез, имеет следующий состав:

H_2	74,6 %
N_2	24,9 %
CH_4	0,5 %
	100,0 %

Примем согласно практическим данным, что в прореагировавшей газовой смеси, выходящей из колонны синтеза, содержится 16 % аммиака. Далее положим, что в водяном конденсаторе поддерживается температура $+20^\circ$, а в аммиачном конденсаторе

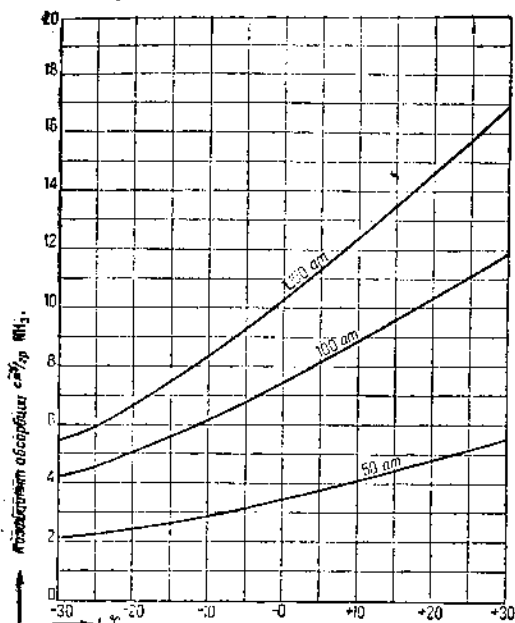


Рис. 16. Растворимость смеси азота и водорода в жидком аммиаке.

— 5° , и что допустимое содержание инертных газов (метана) в цикле после водяного конденсатора равно 5 %.

Расчет произведен, исходя из 1 м^3 азото-водородной смеси, поступающей в цикл синтеза. При этом поступают следующие количества отдельных газов:

H_2	33,30 моля
N_2	11,12 "
CH_4	0,22 "
	44,64 моля

Или 44,42 моля чистой азото-водородной смеси 1 : 3. При расчете учтено количество азото-водородной смеси, растворяющееся в жидком аммиаке, и не принято во внимание растворение в аммиаке метана.

Введем следующие обозначения:

- α — число молей аммиака, получаемого в конденсаторах;
- ν — " " аммиака, выделяющееся в водяном конденсаторе;
- ω — " " азото-водородной смеси, постоянно находящееся в цикле;
- x — " " аммиака, постоянно находящееся в цикле, равное количеству NH_3 после аммиачного конденсатора;
- y — число молей метана, постоянно находящееся в цикле, равное количеству CH_4 в циркуляционном насосе;

z —число молей азото-водородной смеси, выводимое из цикла с продувочными газами.

Все количество метана, поступающее с азото-водородной смесью, выводится из цикла с продувочными газами. Поэтому всего из цикла выдувается $z + 0,22$ моля азото-водородной смеси и метана. Согласно принятой схеме цикла выдувание газов производится после водяного конденсатора, т. е. продувочные газы, насыщенные аммиаком, выходят при температуре $+20^\circ$. Пользуясь диаграммой рис. 15, находим, что концентрация паров аммиака над жидким аммиаком при $+20^\circ$ и в присутствии азото-водородной смеси, сжатой до 300 ат, равна 6,6 %.

Количество аммиака, удаляемое с продувочными газами:

$$\frac{(z + 0,22)6,6}{93,4} = 0,071 z + 0,0155 \text{ моля.}$$

Общее количество продувочных газов равно $1,071 z + 0,236$ моля.

Принимая во внимание, что содержание метана в цикле после водяного конденсатора равно содержанию метана в продувочном газе, и вместе с тем, согласно принятому условию, равно 5 %, можно составить следующее уравнение:

$$\frac{0,220}{1,071 z + 0,236} = 0,05, \quad (1)$$

откуда $z = 3,89$ моля.

Общее количество продувочных газов равно 4,41 моля.

Количество аммиака, удаляемое с продувочными газами, равно 0,29 моля.

Из табл. 12 можно видеть, что соотношение между водородом и азотом, растворенными в жидком аммиаке, не равно соотношению между ними в газовой фазе (т. е. 3:1), а азота растворяется несколько больше. Однако, принимая во внимание, что отношение между растворенными количествами водорода и азота при повышении давления увеличивается (см. последнюю графу табл. 12), можно принять при расчетах, что под давлением 300 ат водород и азот растворяются в жидком аммиаке в соотношении 3:1. Такое допущение вполне можно сделать, принимая во внимание незначительное количество растворенных газов.

Пользуясь диаграммой рис. 16, находим, что при 150 ат в 1 г жидкого аммиака растворяется:

при $+20^\circ$ 14,6 см³ азото-водородной смеси
 » -5° 9,4 » » »

При наличии в цикле 5% инертных газов суммарное давление азото-водородной смеси и паров аммиака равно

$$300 \cdot 0,95 = 285 \text{ ат.}$$

Предполагая справедливость закона Генри, найдем, что при 285 ат в 1 г жидкого аммиака растворяется:

при $+20^\circ$ $\frac{14,6 \cdot 285}{150} = 27,7$ см³ азото-водородной смеси,

при -5° $\frac{9,4 \cdot 285}{150} = 17,9$ см³ азото-водородной смеси,

или при этих условиях 1 моль NH₃ растворяет

при $+20^\circ$ $\frac{27,7 \cdot 17}{22400} = 0,021$ моля азото-водородной смеси,

при $-5^\circ \dots \dots \frac{17,9 \cdot 17}{22400} = 0,014$ моля азото-водородной смеси.

Количество азото-водородной смеси, растворяющееся в жидком аммиаке

в водяном конденсаторе: $v \cdot 0,021$ моля

в аммиачном конденсаторе: $(u - v) 0,014$ моля

Количество газовой смеси при выходе из колонны равно сумме количеств азото-водородной смеси, аммиака и метана, постоянно находящихся в цикле, образовавшегося в колонне аммиака, продувочных газов и азото-водородной смеси, растворяющейся в аммиаке, т. е.

$$w + x + y + u + 1,071z + 0,236 + 0,021v.$$

В этой газовой смеси находится $x + u + 0,071z + 0,0155$ моля аммиака. Принимая во внимание, что согласно принятым условиям в газовой смеси при выходе из колонны содержание аммиака равно 16% , получим:

$$w + x + y + u + 1,071z + 0,236 + 0,021v = \frac{x + u + 0,071z + 0,0155}{0,16}$$

или, так как $z = 3,89$ моля,

$$5,25x + 5,25u = w + y + 0,021v + 2,59. \quad (2)$$

После водяного конденсатора и сепаратора количество газовой смеси уменьшается вследствие отделения аммиака и растворенных в нем газов. В этом случае количество газовой смеси равно

$$w + x + y + u + 1,071z + 0,236 - v \text{ молей.}$$

В этой смеси находится $u - v + x + 0,071z + 0,0155$ моля аммиака. Поэтому, так как в газовой смеси после водяного конденсатора содержание аммиака равно $6,6\%$, получим

$$w + x + y + u + 1,071z + 0,236 - v = \frac{u - v + x + 0,071z + 0,0155}{0,066}$$

или после упрощения:

$$w + y + 14,15v = 14,15x + 14,15u. \quad (3)$$

Перед циркуляционным насосом количество газовой смеси равно

$$w + x + y + u - v \text{ молей.}$$

В смеси находится u молей метана. Поэтому, принимая во внимание, что содержание метана в этом месте цикла составляет 5% , получим

$$w + x + y + u - v = \frac{u}{0,05}$$

или

$$19,0u = w + x + u - v. \quad (4)$$

После циркуляционного насоса прибавляется свежая азото-водородная смесь в количестве $44,64$ моля, и всего получается смеси

$$w + x + y + u - v + 44,64 \text{ моля.}$$

В аммиачном конденсаторе выделяется $u - v$ молей аммиака, в котором растворяется $0,014(u - v)$ молей азото-водородной смеси. Поэтому после аммиачного конденсатора перед входом в колонну находится смеси

$$w + x + y + 44,64 - 0,014(u - v) \text{ молей.}$$

Пользуясь диаграммой рис. 15, получим, что концентрация паров аммиака над жидким аммиаком при температуре -5° и в присутствии азото-водородной смеси, сжатой до 300 ат, равна 2,7%. В смеси после аммиачного конденсатора находится x молей аммиака, следовательно

$$w + x + y + 44,64 - 0,014(u - v) = \frac{x}{0,027}$$

или

$$w + y + 44,64 = 36,0x + 0,014(u - v) \quad (5)$$

В колонну поступает $w + x + y + 44,64 - 0,014(u - v)$ молей смеси.

При образовании аммиака происходит исчезновение $u + 0,29$ моля, следовательно из колонны выходит

$$w + x + y + 44,64 - 0,014(u - v) - u - 0,29 \text{ моля.}$$

С другой стороны, выше, количество газов на выходе из колонны было найдено равным

$$w + x + y + 1,071z + 0,236 + u + 0,021v \text{ молей.}$$

Следовательно

$$2,014u + 1,071z + 0,007v = 44,11$$

или

$$2,014u + 0,007v = 39,94. \quad (6)$$

Это уравнение получается также при рассмотрении всего цикла: поступает 44,64 моля азото-водородной смеси, в колонне исчезает $u + 0,29$ моля, и выходит из цикла u молей аммиака, $v \cdot 0,021 + (u - v)0,014$ моля азото-водородной смеси, растворенной в аммиаке, и $1,071z + 0,236$ моля продувочных газов.

Уравнения (2) — (6) дают возможность определить u , v , w , x и y . Путем совместного решения этих уравнений получим

$$\begin{aligned} u &= 19,77 \text{ моля} & x &= 4,73 \text{ моля} \\ v &= 15,57 & y &= 6,76 \\ w &= 119,48 \end{aligned}$$

6) Материальный баланс цикла синтеза

Баланс представлен в табл. 13, из которой можно видеть количество и состав газовой смеси в различных местах цикла. В графической форме баланс представлен на рис. 17.

7) Сводка результатов материального расчета цикла синтеза аммиака

Из 1 м³ азото-водородной смеси получается всего $19,77 + 0,29 = 20,06$ моля аммиака, или $20,06 \cdot 17 = 341$ г. При этом 19,77 моля, или 336 г, получается в виде жидкого аммиака в конденсаторах и 0,29 моля, или 5 г, выходит с продувочными газами.

Расход азото-водородной смеси на 1 т жидкого аммиака равен

$$\frac{1000}{0,336} = 2975 \text{ м}^3.$$

Теоретический выход аммиака при полном превращении азото-водородной смеси равен $\frac{44,42}{2} = 22,21$ моля. Поэтому практическая

Табл.
Материальный баланс
На 1 м³ азото-водородной

Компоненты		Поступает в цикл		Перед аммиачным конденсатором	
		молей	%	молей	%
Азото-водородная смесь	Превращается в аммиак $2(u + 0,071z + 0,016) =$	40,12	—	40,12	—
	Выводится из цикла с продувочными газами $z =$	3,89	—	3,89	—
	Растворяется в аммиаке $0,021v + 0,014(u - v) =$	0,39	—	0,39	—
	Находится в цикле $w =$	—	—	119,48	—
	Всего	44,40	99,5	163,88	91,1
Аммиак	Выделяется в водяном конденсаторе $v =$	—	—	—	—
	Выделяется в аммиачном конденсаторе $u - v =$	—	—	4,20	—
	Выводится из цикла с продувочными газами $0,071z + 0,016 =$	—	—	—	—
	Находится в цикле $x =$	—	—	4,73	—
	Всего	—	—	8,93	5,0
Метан	Поступает с азото-водородной смесью $0,22$	0,22	—	0,22	—
	Находится в цикле $y =$	—	—	6,76	—
	Всего	0,22	0,5	6,98	3,9
		44,62	100,0	179,79	100,0

цикла синтеза
смеси, поступающей в цикл

Перед колонной		После колонны		После водяного конденсатора		После удаления продувочных газов	
молей	%	молей	%	молей	%	молей	%
40,12	—	—	—	—	—	—	—
3,89	—	3,89	—	3,89	—	—	—
0,33	—	0,33	—	—	—	—	—
119,48	—	119,48	—	119,48	—	119,48	—
163,82	93,3	123,70	79,5	123,37	88,4	119,48	88,4
—	—	15,57	—	—	—	—	—
—	—	4,20	—	4,20	—	4,20	—
—	—	0,29	—	0,29	—	—	—
4,73	—	4,73	—	4,73	—	4,73	—
4,73	2,7	24,79	16,0	9,22	6,6	8,93	6,6
0,22	—	0,22	—	0,22	—	—	—
6,76	—	6,76	—	6,76	—	6,76	—
6,98	4,5	6,98	4,5	6,98	5,0	6,76	5,0
175,53	100,0	155,47	100,0	139,57	100,0	135,17	100,0

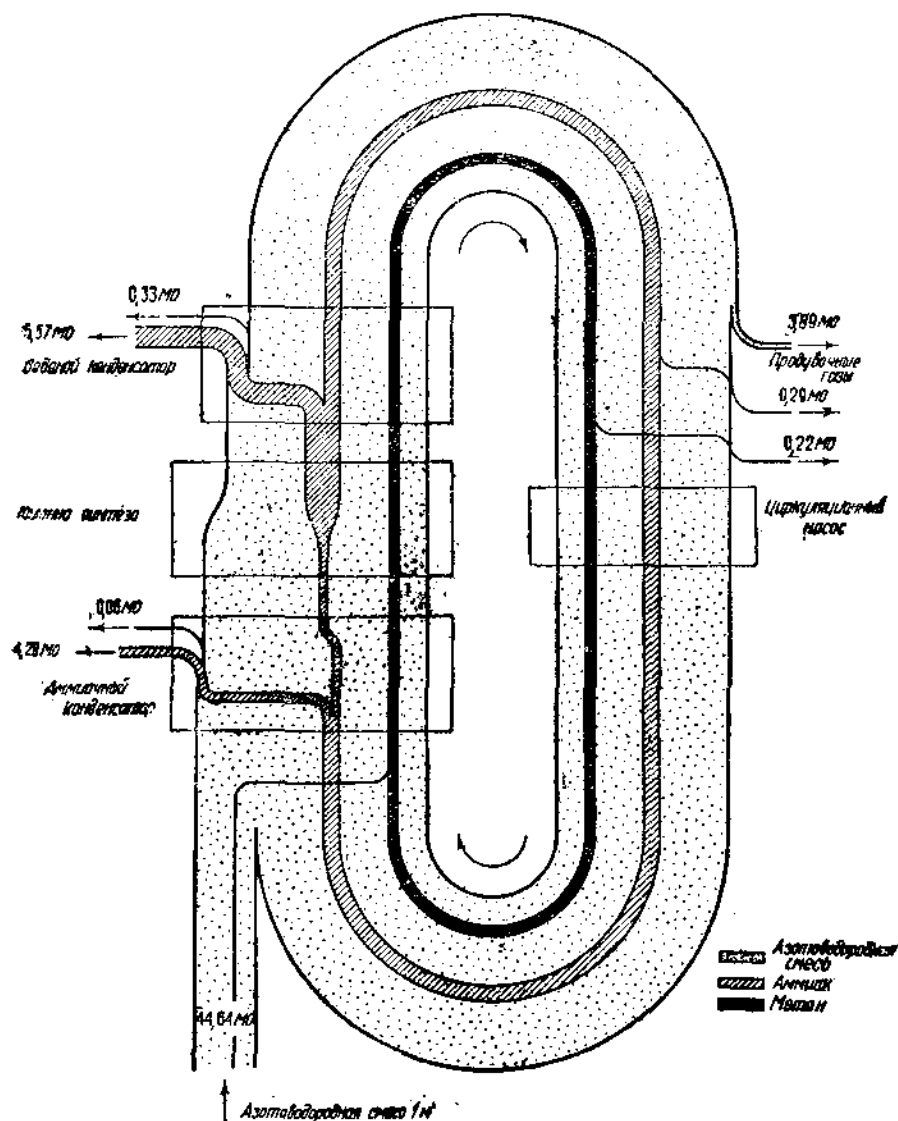


Рис. 17. Материальный баланс цикла синтеза.

степень превращения азото-водородной смеси в аммиак, получаемый в жидком виде, равна

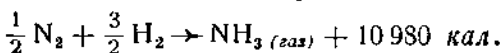
$$\frac{19,77 \cdot 100}{22,21} = 89,0\%.$$

Таким образом потери азото-водородной смеси составляют 11,0%, из которых $\frac{3,89 \cdot 100}{44,42} = 8,8\%$ выдувается из цикла, $\frac{0,39 \cdot 100}{44,42} = 0,9\%$ растворяется в жидком аммиаке и $\frac{0,58 \cdot 100}{44,42} = 1,3\%$ превращается в аммиак, выводимый из цикла с продуктовыми газами.

8) Тепловой расчет колонны синтеза

Расчет продолжаем на 1 м³ азото-водородной смеси, поступающей в цикл.

Выделяется тепла при реакции образования аммиака



$$10\,980 \cdot 20,06 = 200\,200 \text{ кал.}$$

При больших давлениях, применяемых при синтезе аммиака, становится заметным возрастание теплоемкостей реагирующих газов с давлением при постоянной температуре. При этом, чем ниже приведенная температура для данного газа, т. е. отношение действительной абсолютной температуры к критической абсолютной температуре газа, тем более сильное влияние производит давление на теплоемкость. Поэтому влияние давления на теплоемкость водорода (критическая температура = 33° K) при температурах выше 0° очень незначительно. Например при температуре 0° и с возрастанием давления водорода до 200 ат, теплоемкость его увеличивается приблизительно на 4 %, а при 500°С—только на 0,2 %. На теплоемкость азота (критическая температура = 126° K) давление производит более сильное действие; например при 0° и возрастании давления азота до 60 ат его теплоемкость увеличивается приблизительно на 16 %, а при температуре 500°С—на 0,8 %. Аммиак является легко конденсирующимся газом, обладающим высокой критической температурой = 405° K, и поэтому его теплоемкость значительно увеличивается при возрастании давления. При температуре 500° и возрастании давления аммиака до 50 ат его теплоемкость увеличивается приблизительно на 5 %. При более низких температурах влияние давления больше, например при 200° теплоемкость увеличивается на 20 %.

При тепловом расчете колонны синтеза требуется определить теплосодержание смесей азота, водорода, аммиака и инертных газов до и после реакции, причем в этих смесях находится обычно не больше 20 % аммиака. В нашем случае давление окажет наиболее сильное влияние на теплосодержание прореагировавшей смеси, выходящей из колонны. В этой смеси парциальные давления отдельных газов равны приблизительно $P_{\text{H}_2} = 178 \text{ ат}$, $P_{\text{N}_2} = 60 \text{ ат}$, $P_{\text{NH}_3} = 48 \text{ ат}$ и $P_{\text{сн}_4} = 14 \text{ ат}$. Принимая во внимание указанные обстоятельства, можно видеть, что даже на теплосодержание прореагировавшей смеси давление оказывает практически незначительное действие, поэтому в настоящем приближенном тепловом расчете влияние давления на теплоемкости не учитывается. В случае необходимости точных подсчетов следует, помимо влияния давления на теплоемкости газов, принимать во внимание также изменение с давлением теплоты реакции образования аммиака, происходящее вследствие изменения теплоемкостей*).

При дальнейшем расчете применяются теплоемкости для атмосферного давления, приведенные в табл. IА (см. приложение).

*) О влиянии давления на теплоемкости азота, водорода и аммиака см.: В. Dodge, Ind. Eng. Chem., 24, № 12, 1333 (1932); И. Годиев и А. Свердлин, «Химстрой», 1934, № 1, 8; Кертис, Связанный азот, перев. 1934; L. Kowalczyk, Przemysł Chemiczny, 17, 199 (1933). В последней работе рассматривается также вопрос о влиянии давления на тепло реакции синтеза аммиака.

Принимаем, что прореагировавшие газы выходят из реакционной камеры с температурой 530°. Тепло нагрева газов после реакции равно

N_2	$123,7 \cdot 0,25 \cdot (3575 + 756 \cdot 0,3) = 117\,600$	кал
H_2	$123,7 \cdot 0,75 \cdot (3498 + 712 \cdot 0,3) = 344\,600$	»
CH_4	$6,98 \cdot (5\,756 + 1\,528 \cdot 0,3) = 43\,400$	»
NH_3	$24,79 \cdot (5\,046 + 1\,209 \cdot 0,3) = 134\,000$	»
Всего		639\,600 кал

Принимаем, что потеря тепла верхней частью колонны (реакционной камерой) в окружающее пространство составляет 1% от тепло-содержания прореагировавших газов, или 6 400 кал.

Теплосодержание газов до реакции:

$$639\,600 - 200\,200 + 6\,400 = 445\,800 \text{ кал.}$$

Состав газов до реакции:

H_2	$163,82 \cdot 0,75 = 122,82$	моля
N_2	$163,82 \cdot 0,25 = 41,00$	»
CH_4	6,98	»
NH_3	4,73	»

Газы, нагретые до 300°, содержат тепла:

H_2	$122,82 \cdot 2\,088 = 256\,400$	кал
N_2	$41,00 \cdot 2\,102 = 86\,200$	»
CH_4	$6,98 \cdot 3\,053 = 21\,300$	»
NH_3	$4,73 \cdot 2\,816 = 13\,300$	»
		377\,200 кал

Для нагревания прореагировавших газов от 300 до 400° требуется тепла:

H_2	$122,82 \cdot 703 = 86\,400$	кал
N_2	$41,00 \cdot 729 = 29\,800$	»
CH_4	$6,98 \cdot 1\,291 = 9\,000$	»
NH_3	$4,73 \cdot 1\,081 = 5\,100$	»
		Всего 130\,300 кал

Температура газов до реакции

$$300 + \frac{(445\,800 - 377\,200) \cdot 100}{130\,300} = 353^\circ.$$

До этой температуры подогревается газ в теплообменнике перед поступлением в реакционную камеру.

Принимаем, что газы поступают в колонну при 0°, следовательно с теплосодержанием, равным нулю. Потерю тепла нижней частью колонны (теплообменником) считаем равной 1% от приносимого тепла, или 6 400 кал. Тепло, уносимое газами до реакции из теплообменника, равно 445 800 кал. Тепло, приносимое прореагировавшими газами в теплообменник, равно 639 600 кал. Обозначим тепло прореагировавших газов, выходящих из теплообменника, через x кал и составим уравнение теплового баланса:

$$639\,600 = 445\,800 + 6\,400 + x,$$

откуда $x = 187\,400$ кал.

Этому теплосодержанию соответствует температура 164°С. С этой температурой прореагировавшие газы выходят из теплообменника и следовательно из колонны.

9) Тепловой баланс колонны синтеза

На 1 м³ свежей азото-водородной смеси, поступающей в цикл:
Приход:

Тепло, получаемое газами в теплообменнике	445 800 кал
Тепло реакции	200 200 »
Всего	645 000 »

Расход:

Тепло, отдаваемое прореагировавшими газами в теплообменнике	639 600 — 187 400 — 6 400 = 445 800 кал
Тепло, уносимое газами из колонны	187 400 »
Потеря тепла в окружающее пространство	6 400 + 6 400 = 12 800 »
Всего	646 000 кал

10) Тепловой расчет водяного конденсатора

В водяной конденсатор газы поступают с температурой 164° и остывают до 20°, причем конденсируется 15,57 моля аммиака.

Тепло конденсации аммиака:

$$\text{NH}_3 (\text{газ}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{жидк}) + 4860 \text{ кал};$$

$$15,57 \cdot 4860 = 75\,700 \text{ кал.}$$

Тепло, приносимое газами . . . 187 400 кал.

Состав газов после водяного конденсатора:

H ₂	92,60 моля
N ₂	30,80 »
CH ₄	6,98 »
NH ₃	9,22 »

Тепло газов при 20° 19 900 кал.

Теплоемкость жидкого аммиака при комнатной температуре равна 15 кал/моль·град. Теплосодержание жидкого аммиака

$$15,57 \cdot 15 \cdot 20 = 4\,700 \text{ кал.}$$

Обозначим тепло, поглощаемое водой, через x кал и составляем уравнение теплового баланса:

$$187\,400 + 75\,700 = 19\,900 + x + 4\,700,$$

откуда $x = 238\,500 \text{ кал.}$

Принимаем, что вода нагревается на 15°. Тогда расход воды равен:

$$\frac{238,5}{15} = 15,9 \text{ кг.}$$

Расход воды на 1 т аммиака:

$$2975 \cdot 0,0159 = 47 \text{ м}^3.$$

11) Циркуляционный насос

Газы из водяного холодильника, после отделения продувочных газов, при температуре 20° и давлении в 280 ат поступают в циркуляционный насос, где сжимаются до 300 ат.

Температура в конце сжатия, считая процесс адиабатическим, равна

$$T = T_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 293 \cdot \left(\frac{300}{280} \right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 299^\circ \text{ К,}$$

или 26° С.

12) Тепловой расчет аммиачного конденсатора

В аммиачный конденсатор поступают газы из циркуляционного насоса и свежая азото-водородная смесь. В конденсаторе выделяется 4,20 моля жидкого аммиака. Газы выходят с температурой — 5° С.

Тепло, приносимое циркулирующими газами при 26°	25 000 ккал
Тепло, приносимое азото-водородной смесью при 25°	7 700 »
Тепло конденсации аммиака	4 860 · 4,20 = 20 400 »
Тепло охлаждения до —5° газов, выходящих из конденсатора	6 200 »
Тепло охлаждения до —5° жидкого аммиака	4,20 · 15 · 5 = 300 »

Всего 59 600 ккал

Это тепло отводится за счет тепла испарения жидкого аммиака, кипящего в междутрубном пространстве конденсатора.

Требуется жидкого аммиака для охлаждения

$$\frac{59\,600}{4\,860} = 12,3 \text{ моля}$$

или

$$\frac{12,3}{19,77} = 62\%$$

от продукции аммиака, получаемой в конденсаторах в жидком виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Фокин, Синтез аммиака 1932.
2. В. Маляревский и Г. Голованов, Синтез аммиака, 1929.
3. Н. Юшкевич, Производство аммиака путем синтеза, «Журн. хим. пром.», 1928 г., 353, 177.
4. В. Waeser, Die Luftstickstoff-Industrie, 1932.
5. Г. Кернс, Связанный азот, перев. 1934 (амер. изд. 1932).
6. Д. Эпштейн, Материальный баланс цикла синтеза аммиака, «Химстрой», 1932 г. № 10, 1850.
7. П. Чекин, Новейшие достижения в промышленности синтетического аммиака, 1932.
8. К. Павлов и В. Гаврилов, Рационализация отдувок в системах синтеза аммиака, «Журн. хим. пром.», 1933, № 3, 22.
9. К. Павлов и В. Гаврилов, Себестоимость аммиака как функция инертных примесей в исходной азото-водородной смеси, «Журн. хим. пром.», 1933, № 3, 18.
10. Ю. Севастьянов, Расчеты основных факторов синтеза аммиака в производственных условиях, «Химстрой», 1933, № 10, 2533.
11. И. Годинов и А. Свердлин, О теплосмостях газов при высоких давлениях, «Химстрой» 1934, № 1, 8.
12. В. Dodge, Физико-химические факторы при проектировании установок высокого давления, Ind. Eng. Chem., 24, № 12, 1353 (1932).
13. L. Kowalczyk, Тепло реакции синтеза аммиака в зависимости от давления и температуры, Przemysl Chemiczny, 17, 199 (1933).
14. R. Nitzschmann, Расчеты по синтезу аммиака, «Журн. хим. пром.», 1929, № 22, 1697.
15. Ю. Севастьянов, Сравнение синтеза аммиака и метанола по материальным соотношениям, «Химстрой», 1934, № 3, 112.
16. А. Панович, О мономолекулярном характере аммиачного процесса, «Химстрой», 1934, № 5, 258.
17. И. Гельнериц и С. Рипс, К вопросу об определении теплосмостей газов при высоких давлениях и температурах, «Химстрой», 1934, № 5, 277.

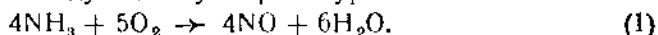
ГЛАВА ПЕРВАЯ

КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

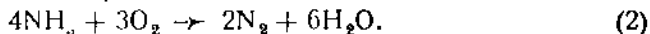
Процесс каталитического окисления аммиака является первой стадией производства азотной кислоты. При этом аммиак окисляется до окиси азота, которая в дальнейшем переводится в азотную кислоту.

Процесс окисления аммиака состоит из ряда сильно экзотермических реакций, причем конечными продуктами этих реакций являются окись азота, элементарный азот и пары воды. В зависимости от условий ведения процесса, главным образом в зависимости от температуры и времени реакции, получаются различные выходы окиси азота.

Окись азота получается при окислении аммиака только в присутствии соответствующих катализаторов. Реакция образования окиси азота может быть выражена следующим суммарным уравнением:



В отсутствии катализаторов окись азота образуется лишь в очень незначительных количествах, и главными продуктами реакции являются элементарный азот и пары воды:



В зависимости от условий, при которых производится окисление аммиака, может получить первенствующее значение та или другая из указанных реакций. Главной задачей при технологическом осуществлении процесса каталитического окисления аммиака является поддержание таких условий, при которых получаются наибольшие выходы окиси азота, т. е. при которых протекает главным образом реакция (1).

Таким образом факторами, определяющими направление процесса каталитического окисления аммиака, являются: наличие соответствующего катализатора, время реакции и температура. При правильно выбранных температуре и времени реакции в присутствии активного катализатора возможно получать почти количественные (97—98 %) выходы окиси азота. Наоборот, если время реакции и температура не соответствуют друг другу, то несмотря на наличие катализатора выходы окиси азота быстро падают и процесс протекает с образованием элементарного азота по реакции (2).

Аппараты, применяемые в промышленности для каталитического окисления аммиака, имеют различное устройство в зависимости от формы катализатора, температуры контактирования и давления. В настоящее время в качестве катализатора применяются только платина и ее сплавы с родием. В большинстве случаев платиновые катализаторы

делаются из мелких сеток, и только в контактных аппаратах Уде катализатор изготавливается из платиновой жести.

Густота плетения платиновых сеток и толщина нитей зависят от температуры, при которой работает катализатор. Чем тоньше нить, тем гуще можно делать плетение и тем больше каталитическая поверхность получается для данного количества платины. Однако при работе поверхность платины разрыхляется и принимает губчатый вид, вследствие чего применение очень тонких нитей оказывается невозможным, так как последние слишком быстро разрушаются. Скорость разрушения быстро возрастает при повышении температуры, поэтому при высоких температурах применяются более толстые нити и более грубое плетение сеток. Обычно применяемые в промышленных аппаратах сетки делаются из нитей толщиной от 0,04 до 0,09 мм и имеют от 1024 (32×32) до 3600 (60×60) отверстий на 1 см².

Температура контактирования в различных аппаратах колеблется от 650 до 950°. В конверторах Бамаг процесс производится при температуре около 650°, а в конверторах Парсон и Дюпон—при 900—950°. В последних аппаратах кроме того применяется давление.

Сетки в конверторах имеют большей частью плоскую форму и располагаются горизонтально. Только в конверторах Парсон применяются вертикальные цилиндрические сетки. Число сеток в различных аппаратах колеблется от одной-двух до шестнадцати. За последнее время число сеток стремятся увеличить, так как при этом сильно увеличивается производительность контактного аппарата.

В аппаратах с горизонтальными сетками направление газового потока осуществляется как снизу вверх, так и сверху вниз. При больших скоростях газа (большое число сеток и высокая температура) выход окиси азота не зависит от направления. При малых скоростях (одна сетка и низкая температура) правильнее пропускать газовую смесь снизу вверх, так как при обратном направлении возникают конвекционные потоки, вследствие чего окись азота из контактной зоны попадает в пространство до катализатора, где реагирует с аммиаком с образованием элементарного азота. Направление газовой смеси снизу вверх имеет также преимущество в отношении безопасности против взрыва при случайном возрастании содержания аммиака выше допустимого предела, так как взрывная волна распространяется вверх значительно легче, чем вниз, вследствие чего предельное содержание аммиака, за которым наступает взрыв, при поступлении аммиачно-воздушной смеси снизу вверх—выше, чем в обратном случае.

Обычно окисление аммиака производится за счет кислорода воздуха, иногда с небольшими добавками чистого кислорода. При сжигании воздушно-аммиачных смесей содержание аммиака составляет 9,5 %.

Если известны состав исходной аммиачно-воздушной смеси и степень превращения аммиака в окись азота, то можно составить материальный и тепловой балансы контактного аппарата. В нижеследующем расчете принято, что сжигается аммиачно-воздушная смесь с 9,5 % NH_3 и выход окиси азота из аммиака составляет 95 %. Процесс производится следующим образом.

Воздух, пройдя фильтр, подается в смеситель, куда поступает также в соответствующей пропорции аммиак. Воздушно-аммиачная смесь направляется в контактные аппараты, где происходит окисление аммиака.

Таким образом при расчете принято, что в контактные аппараты поступает холодная аммиачно-воздушная смесь, и в этом случае можно вычислить теоретическую температуру реакции. Если процесс контактирования производится при более высокой температуре, то можно легко определить предварительную степень подогрева, необходимую в данном случае. Далее, горячие нитрозные газы из контактных аппаратов поступают в паровой котел, где они охлаждаются с 550 до 200°, и тепло используется для получения пара.

1) Процесс окисления аммиака

Приведенные выше уравнения (1) и (2) выражают суммарные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции и не объясняют ее механизма. В действительности процесс окисления аммиака представляет собою ряд последовательно протекающих реакций, при которых образуются и разлагаются промежуточные продукты. Все эти реакции, в зависимости от условий, приводят к окиси азота или к элементарному азоту.

Первоначальным процессом является частичное окисление или разложение аммиака с образованием неустойчивого активного продукта. Этот активный продукт может далее реагировать с кислородом или с аммиаком, не успевшим вступить в реакцию. В первом случае, в результате взаимодействия промежуточного продукта с кислородом получается окись азота. Реакции взаимодействия промежуточного продукта с аммиаком приводят к образованию элементарного азота и обуславливают таким образом потери. Для предотвращения последних реакций скорость разложения аммиака должна быть возможно большой. Элементарный азот может также образовываться при диссоциации промежуточного продукта и окиси азота. Для предотвращения разложения окиси азота необходимо продукты реакции быстро выводить из слоя катализатора.

Работами ряда исследователей, из которых наиболее важными являются работы Л. Андрусова*), установлено, что при данном составе аммиачно-воздушной смеси, каждой температуре соответствует определенное оптимальное время соприкосновения и каждому времени соприкосновения соответствует определенная оптимальная температура. С повышением температуры оптимальное время соприкосновения уменьшается вследствие увеличения скоростей реакций. Выход окиси азота с повышением температуры—и одновременным уменьшением времени соприкосновения—при сохранении оптимальных условий увеличивается вплоть до некоторых предельных условий. При очень больших скоростях пропускания газа часть аммиака может проходить через катализатор, не изменяясь, и затем реагировать с образованием элементарного азота.

2) Время соприкосновения газа с катализатором

Время соприкосновения реагирующей газовой смеси с каталитической поверхностью платины имеет в рассматриваемом случае очень

*) Zeit. angew. Chem. 39, 321 (1926); 40, 166 (1927); Ber. Deutsch. Chem. Gesell., 59, 458 (1926); 60, 536 (1927).

большое значение. Время соприкосновения τ в секундах определяется следующим соотношением:

$$\tau = \frac{\text{свободный объем катализатора}}{\text{секундный объем газа при данной температуре}}.$$

Если принять приближенно, что свободный объем катализатора равен $d \cdot F$, где d есть диаметр нитей сетки в см, и F — площадь сетки в см², то время соприкосновения определяется следующей формулой Андрусова:

$$\tau = \frac{d \cdot F}{V}, \quad (3)$$

где V есть объем проходящей газовой смеси в см³/сек при условиях контактирования. Если V_0 есть объем газовой смеси при нормальных условиях, то формула Андрусова принимает вид:

$$\tau = \frac{d \cdot F \cdot 273 \cdot P}{V_0 \cdot T}, \quad (3a)$$

где P — давление в ат и T — температура в °К. Формула Андрусова является в значительной степени условной и ее можно применять только при сравнительных подсчетах. В действительности свободный объем в платиновой сетке не равен dF , так как, с одной стороны, толщина сетки больше диаметра проволоки, с другой стороны — при определении свободного объема следует вычесть объем, занимаемый платиной.

Для более точных подсчетов абсолютного времени соприкосновения можно пользоваться формулой Борескова *), в которой принято, что толщина сетки равна $2d$, и учтен объем, занимаемый платиной. Эта формула имеет следующий вид:

$$\tau = \frac{546 \cdot d \cdot F \cdot P \left(1 - 3,14 d^2 m \arctg \frac{1}{2d \sqrt{m}} \right)}{V_0 \cdot T}, \quad (4)$$

где m — число отверстий в сетке на 1 см². Если имеется не одна сетка, а n наложенных друг на друга сеток, то время соприкосновения увеличивается в n раз. Для употребительных размеров сеток с диаметром нитей от 0,004 до 0,009 см и с числом отверстий на 1 см² от 1024 до 3600, можно считать, что $d \sqrt{m}$ постоянно и равно в среднем 0,25. В этом случае формула Борескова принимает вид:

$$\tau = \frac{430 \cdot d \cdot n \cdot F \cdot P}{V_0 \cdot T} \quad (5)$$

или, если известен действительный объем проходящего газа:

$$\tau = \frac{1,6 \cdot d n F}{V}. \quad (5a)$$

Таким образом формула Андрусова дает значения для τ меньше в 1,6 раза, сравнительно с более точной формулой Борескова. Из изложенного следует, что при сравнительных расчетах времени окисления необходимо пользоваться одним и тем же методом.

*) Г. Боресков, «Журнал прикладной химии», 5, № 2, 163 (1932).

3) Оптимальные условия процесса

Рассмотрим кривую зависимости степени превращения аммиака в окись азота от температуры при постоянном времени соприкосновения, представленную на рис. 18. Начальная часть кривой до 400—450° полого, и невысокие выходы здесь объясняются незначительной скоростью реакций и проскакиванием неразложившегося аммиака. В дальнейшей части, поднимающейся до оптимума, аммиак успевает прореагировать весь, а невысокие выходы в этой части объясняются тем, что время реакции слишком мало, аммиак не успевает весь превратиться в активный продукт и реагирует с последним, с образованием элементарного азота. При оптимальной температуре, соответствующей данному времени соприкосновения, аммиак быстро реагирует с образованием активного продукта, который дальше окисляется кислородом, давая окись азота. Если температура выше оптимальной, то степень превращения аммиака

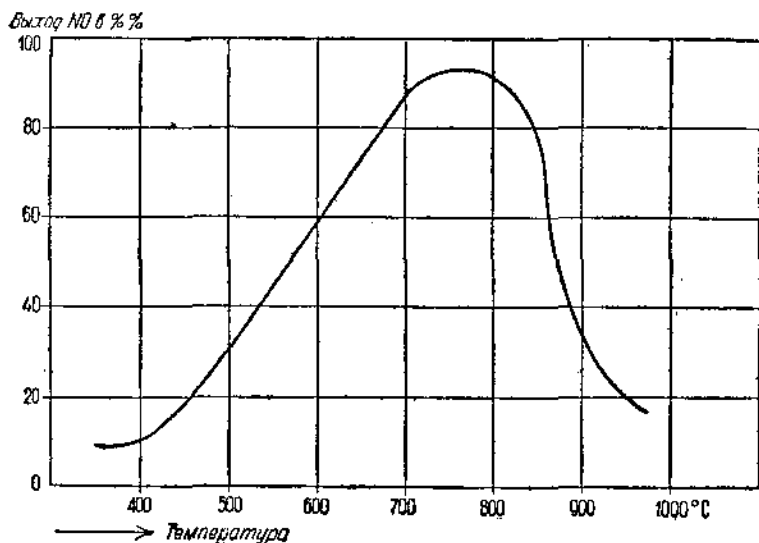


Рис. 18. Зависимость выхода окиси азота от температуры при постоянном времени соприкосновения.

в окись азота понижается вследствие того, что время соприкосновения газов с катализатором слишком велико и происходит диссоциация образовавшейся окиси азота. При небольших скоростях пропускания газовой смеси выхода окиси азота падают также благодаря тому, что промежуточный активный продукт, образовавшийся в зоне катализатора, диффундирует против движения газов и реагирует с поступающим аммиаком. Таким образом каждой температуре соответствует определенное оптимальное время соприкосновения.

Чем выше температура, тем меньше должно быть время соприкосновения газа с катализатором для получения наилучших выходов окиси азота. Если сопоставить температуры и соответствующие им оптимальные продолжительности реакции для аммиачно-воздушной смеси данного состава, то можно видеть, что между ними существует определен-

ная зависимость. И. Либинсон*) установил эмпирически, что отрицательный логарифм оптимального времени соприкосновения газа с катализатором τ' прямо пропорционален абсолютной температуре T . Связь между τ' и T выражается уравнением:

$$T = -282 \log \tau'. \quad (6)$$

Это уравнение приблизительно согласуется с данными различных исследователей и с заводскими данными в пределах температур 620—960°, при содержании около 9 % NH_3 в исходной смеси и при атмосферном давлении. Необходимо отметить, что Либинсон определяет время соприкосновения газа с катализатором τ' путем деления толщины катализатора (длины пути) на соответствующую фактическую скорость газа через свободное пространство сетки при данной температуре. Этот метод расчета дает результаты в два раза меньше вычисленных по уравнениям Борескова, т. е. $\tau' = \frac{\tau}{2}$, где τ есть время соприкосновения, определенное по формулам (5) и (5а). Если пользоваться последними уравнениями, то формула Либинсона принимает вид:

$$T = -282 \log \frac{\tau}{2} = -282 \log \tau + 85. \quad (6a)$$

Исходя из необходимости определенной энергии активации для образования окиси азота, Боресков вывел следующим образом подобную теоретически обоснованную расчетную формулу для скорости окисления аммиака на платиновой сетке**).

Обозначим парциальное давление активного продукта, превращающегося в окись азота, через p , активную поверхность катализатора на единицу пропускаемого газа через F , время через τ , константу скорости реакции превращения активного продукта в окись азота через k и энергию активации этой реакции через E . Скорость реакции выразится уравнением

$$-\frac{d p}{d \tau} = k F p e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7)$$

Это уравнение справедливо лишь для случаев высоких выходов окиси азота, когда скоростью процесса дефиксации можно пренебречь. Интегрируя от 0 до τ , получим

$$\ln p_1 - \ln p_2 = k F e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau, \quad (8)$$

где p_1 — начальное и p_2 — конечное парциальные давления.

Если положить τ равным оптимальному времени соприкосновения, за которое процесс окисления практически заканчивается, т. е. p_2 считать постоянным, то уравнение (8) примет вид

$$\ln p_1 = k F e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau + \text{const}. \quad (9)$$

Среди элементарных процессов, составляющих переход от аммиака до окиси азота, наиболее медленным, т. е. определяющим скорость

*) «Журн. хим. пром., № 4, 342 (1931).

**) Изложенный вывод уравнения Борескова содержит в значительной степени произвольные допущения, однако окончательный результат находится в полном согласии с действительностью.

суммарного процесса, является первичное разложение или окисление аммиака. Поэтому можно положить

$$p_1 = k_1 c_{\text{NH}_3} P,$$

где c_{NH_3} — объемный процент аммиака в исходной смеси и P — общее давление.

Подставляя в (9), получим

$$\ln (c_{\text{NH}_3} \cdot P) = k F e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau + \text{const},$$

или

$$\log (c_{\text{NH}_3} P) = \frac{k}{2,3} F e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau + \text{const}.$$

Логарифмируя, получим, считая F постоянным,

$$2,3 \log \log (c_{\text{NH}_3} P) = 2,3 \log \tau - \frac{E}{RT} + \text{const}$$

или

$$\log \tau = \frac{E}{2,3 RT} + \log \log (c_{\text{NH}_3} P) + c. \quad (10)$$

Для давления в 1 ат при постоянной начальной концентрации аммиака получим

$$\log \tau = \frac{E}{2,3 RT} + c_1 \quad (11)$$

— уравнение, связывающее оптимальное время соприкосновения с температурой. В уравнении (10) учитывается кроме того еще влияние давления и содержания аммиака в исходной смеси.

Из уравнений (10) и (11) следует, что логарифм оптимального времени соприкосновения газа с катализатором обратно пропорционален абсолютной температуре. Следовательно, при нанесении на оси координат $\log \tau$ и $\frac{1}{T}$ соответствующих оптимальных значений времени и температуры должна получиться прямая линия. На рис. 19 нанесены таким образом результаты, полученные различными исследователями, и заводские данные для аммиачно-воздушной смеси с 9% NH_3 и при атмосферном давлении. Можно видеть, что почти все точки лежат на одной прямой, угол наклона которой определяет энергию активации E

$$E = 2,3 R \cdot \frac{d \log \tau}{d \frac{1}{T}}.$$

Таким образом получаются числовые значения E и c_1 :

$$E = 17350 \text{ кал и } c_1 = -7,037.$$

Для атмосферного давления и содержания в аммиачно-воздушной смеси 9% NH_3 , из уравнения (11) получим

$$\log \tau = \frac{3800}{T} - 7,037. \quad (12)$$

Это уравнение дает результаты, близко совпадающие в пределах температур 600—1100° с результатами, вычисленными по приведенному выше уравнению (6а) Либинсона.

Для определения оптимального времени соприкосновения при других концентрациях аммиака и давлениях, необходимо пользоваться уравнением (10). Из (10) и (11), когда $c_{NH_3} = 9$ и $P = 1$, получим

$$\log \log (c_{NH_3} P) + c = c_1 = -7,037;$$

$$\log \log (c_{NH_3} P) = -0,020.$$

Следовательно $c = -7,037 + 0,020 = -7,017$.

Уравнение (10) после подстановки в него числовых значений констант принимает вид:

$$\log \tau = \frac{3800}{T} + \log \log (c_{NH_3} \cdot P) - 7,017. \quad (13)$$

Это уравнение дает возможность вычислять оптимальное время соприкосновения для любой температуры, концентрации и давления.

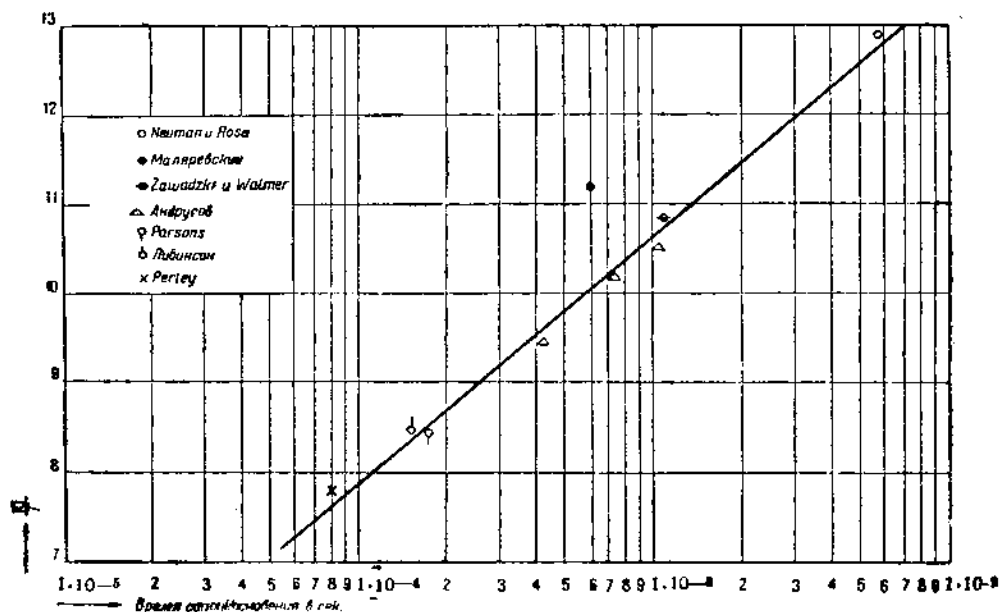


Рис. 19. Зависимость между оптимальным временем соприкосновения и температурой.

Например при содержании в аммиачно-воздушной смеси 9,5% NH_3 , для атмосферного давления и температуры 700° получим

$$\log \tau = \frac{3800}{973} + \log \log 9,5 - 7,017 = -3,122,$$

$$\tau = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

На рис. 20 представлена вычисленная таким образом зависимость оптимального времени соприкосновения от температуры, концентрации аммиака и давления. Можно видеть, что при повышении содержания аммиака в исходной смеси или при повышении давления оптимальное время соприкосновения увеличивается.

Если предположить, что давление не влияет на скорость процесса дефиксации, то можно сделать вывод, что при равных условиях при повышенном давлении выход должен несколько уменьшиться вслед-

ствие замедления образования окиси азота. Этого уменьшения однако можно избежать путем повышения температуры, при том же времени соприкосновения. Так, если при давлении 1 ат процесс окисления

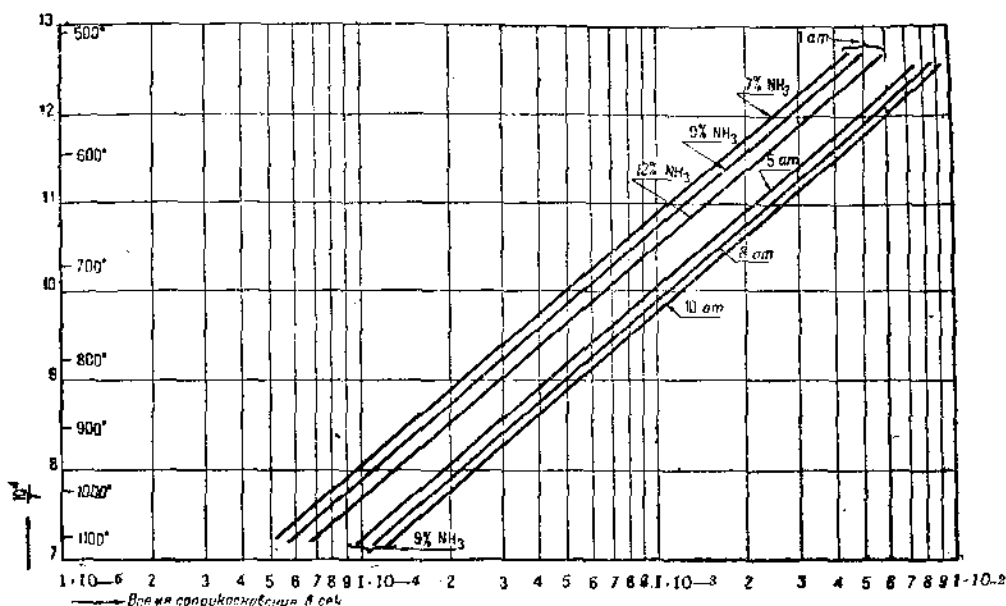


Рис. 20. Зависимость оптимального времени соприкосновения от температуры, концентрации аммиака и давления.

проводится при 800°, то при давлении 8 ат температура должна быть повышена до 900°.

4) Количество и состав аммиачно-воздушной смеси
Переходим к материальному расчету процесса окисления аммиака.

Расчет ведем на 1 кг аммиака или $\frac{1000}{17} = 58,9$ моля NH_3 :

Воздуха $\frac{58,9 \cdot 90,5}{9,5} = 561,2$ моля или $561,2 \cdot 0,0224 = 12,56 \text{ м}^3$

Аммиака 58,9 » » $58,9 \cdot 0,0224 = 1,32 \text{ »}$

Всего смеси 620,1 моля, или 13,88 м³

Состав смеси:

N_2 $561,2 \cdot 0,79 = 443,4$ моля, или 71,5%

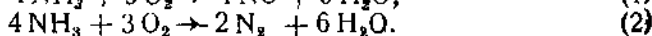
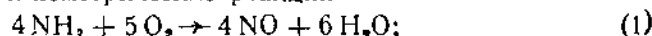
O_2 $561,2 \cdot 0,21 = 117,8$ » » 19,0%

NH_3 58,9 » » 9,5%

Всего 620,1 моля 100,0%

5) Расчет окисления

Для материального расчета процесса окисления принимаем во внимание суммарные стехиометрические реакции:



Если степень превращения аммиака в окись азота равна 95%, то по реакции (1) реагирует

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 & \dots\dots\dots 58,9 \cdot 0,95 = 55,9 \text{ моля} \\ \text{O}_2 & \dots\dots\dots \frac{55,9 \cdot 5}{4} = 69,9 \quad \text{»} \end{aligned}$$

Получается

$$\begin{aligned} \text{NO} & \dots\dots\dots 55,9 \text{ моля} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots \frac{55,9 \cdot 6}{4} = 83,9 \quad \text{»} \end{aligned}$$

По реакции (2) реагирует:

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 & \dots\dots\dots 58,9 \cdot 0,05 = 2,9 \text{ моля} \\ \text{O}_2 & \dots\dots\dots \frac{2,9 \cdot 3}{2} = 2,2 \quad \text{»} \end{aligned}$$

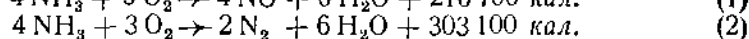
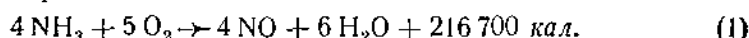
Получается

$$\begin{aligned} \text{N}_2 & \dots\dots\dots \frac{2,9}{2} = 1,5 \text{ моля} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots\dots \frac{2,9 \cdot 6}{4} = 4,4 \quad \text{»} \end{aligned}$$

6) Состав нитрозных газов

NO		55,9 моля		8,8%
O ₂		117,8 - 69,9 - 2,2 = 45,7	»	7,2%
N ₂		443,4 + 1,5 = 444,9	»	70,1%
H ₂ O		83,9 + 4,4 = 88,3	»	13,9%
Всего			634,8 моля	100,0%

7) Тепло реакций окисления



Выделяется тепла:

$$\begin{aligned} \text{по реакции (1)} & \dots\dots\dots \frac{55,9 \cdot 216\,700}{4} = 3\,020\,000 \text{ кал} \\ \text{» » (2)} & \dots\dots\dots \frac{2,9 \cdot 303\,100}{4} = 220\,000 \quad \text{»} \end{aligned}$$

$$\text{Всего} \dots\dots 3\,240\,000 \text{ кал}$$

8) Теоретическое повышение температуры

Предполагая, что все тепло реакций окисления расходуется для нагревания нитрозных газов и что аммиачно-воздушная смесь поступает при 0°, получим теоретическое повышение температуры.

Нитрозные газы, нагретые до 600°, содержат тепла:

NO		55,9 · 4 432 = 247 000 кал
O ₂		45,7 · 4 535 = 207 000 »
N ₂		444,9 · 4 331 = 1 925 000 »
H ₂ O		88,3 · 5 189 = 458 000 »
Всего		 2 837 000 кал

Для нагревания нитрозных газов от 600 до 700° требуется тепла:

NO		55,9 · 793 = 44 000 кал
O ₂		45,7 · 814 = 37 000 »
N ₂		444,9 · 769 = 342 000 »
H ₂ O		88,3 · 963 = 85 000 »
Всего		 508 000 кал

Повышение температуры

$$\Delta t = 600 + \frac{(3\,240\,000 - 2\,837\,000) \cdot 100}{508\,000} = 679^\circ.$$

Таким образом, если аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат при 0° , то теоретическая температура нитрозных газов будет равна 679° . Поэтому для того, чтобы вести процесс окисления аммиака при более высоких температурах, необходимо или подогревать аммиачно-воздушную смесь, или работать с более высокой концентрацией аммиака, при одновременном добавлении кислорода.

В приведенном расчете принято, что воздух и аммиак поступают сухими. В действительности воздух всегда до некоторой степени насыщен парами воды, аммиак также может быть влажным, если только он не получается непосредственно путем испарения жидкого аммиака. Для нагревания этого водяного пара требуется дополнительное количество тепла, что обуславливает понижение теоретической температуры контактирования. Учесть расход тепла для нагревания водяного пара, приносимого аммиачно-воздушной смесью, не представляет затруднений.

Для быстрых подсчетов теоретического повышения температуры при окислении аммиака можно вывести следующим образом общую формулу, исходя из данного состава аммиачно-воздушной смеси *).

Положим, что 1 моль сухой исходной смеси состоит из:

$$\begin{array}{rcl} a_{\text{NH}_3} \text{ молей } \text{NH}_3 & & \\ a_{\text{O}_2} & \gg & \text{O}_2 \\ 1 - a_{\text{NH}_3} - a_{\text{O}_2} & \gg & \text{N}_2 \end{array}$$

Обозначим парциальное давление водяного пара в исходной смеси через $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и общее давление, под которым производится процесс, через P . Если в результате окисления образуется a_{NO} молей окиси азота, то состав нитрозных газов будет следующий:

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & \dots \dots \dots a_{\text{NO}} \text{ молей} \\ \text{O}_2 & \dots \dots \dots a_{\text{O}_2} - \frac{a_{\text{NO}}}{2} - \frac{3}{4} a_{\text{NH}_3} \gg \\ \text{N}_2 & \dots \dots \dots 1 - \frac{a_{\text{NH}_3}}{2} - a_{\text{O}_2} - \frac{a_{\text{NO}}}{2} \gg \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \dots \frac{3}{2} a_{\text{NH}_3} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}} \gg \end{array}$$

Средние молекулярные теплоемкости отдельных газов для температурного интервала $0 - 800^\circ\text{C}$ берем из табл. I А (приложение):

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & \dots \dots \dots c_p = \frac{5\,870}{800} = 7,35 \text{ кал/град} \\ \text{O}_2 & \dots \dots \dots c_p = \frac{6\,175}{800} = 7,72 \gg \\ \text{NO} & \dots \dots \dots c_p = \frac{6\,032}{800} = 7,54 \gg \\ \text{H}_2\text{O} & \dots \dots \dots c_p = \frac{7\,141}{800} = 8,93 \gg \end{array}$$

*) Эта формула является видоизмененной формулой G. Taylor [Ind. Eng. Chem., 11, 1121 (1919)].

Тепло, выделяющееся при реакциях окисления:

$$75\,700 a_{\text{NH}_3} - 21\,600 a_{\text{NO}} \text{ кал.}$$

Помножая количества отдельных газов на соответствующие теплоемкости и складывая, получим среднюю теплоемкость нитрозных газов. При делении тепла, выделяющегося при реакции, на среднюю теплоемкость, получим теоретическое повышение температуры:

$$\Delta t = \frac{75\,700 a_{\text{NH}_3} - 21\,600 a_{\text{NO}}}{7,35 + 3,92 a_{\text{NH}_3} + 0,37 a_{\text{O}_2} + 8,93 \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (14)$$

Если x есть степень превращения аммиака в окись азота в долях единицы, то

$$\frac{a_{\text{NO}}}{a_{\text{NH}_3}} = x.$$

Подставляя в уравнение (14), получим

$$\Delta t = \frac{(75\,700 - 21\,600 x) a_{\text{NH}_3}}{7,35 + 3,92 a_{\text{NH}_3} + 0,37 a_{\text{O}_2} + 8,93 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (15)$$

Это уравнение дает теоретическое повышение температуры в зависимости от состава исходной смеси и степени превращения.

Если исходная смесь получается из аммиака и воздуха без добавления кислорода, то

$$\frac{a_{\text{O}_2}}{1 - a_{\text{NH}_3} - a_{\text{O}_2}} = \frac{21}{79}.$$

Следовательно

$$a_{\text{O}_2} = 0,21 (1 - a_{\text{NH}_3}).$$

В этом случае уравнение (15) принимает вид

$$\Delta t = \frac{(75\,700 - 21\,600 x) a_{\text{NH}_3}}{7,43 + 3,84 a_{\text{NH}_3} + 8,34 \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (16)$$

В нашем случае для сухой аммиачно-воздушной смеси с 9,5% NH_3 и степени превращения 95%, пользуясь уравнением (16), получим

$$\Delta t = \frac{(75\,700 - 21\,600 \cdot 0,95) \cdot 0,095}{7,43 + 3,84 \cdot 0,095} = 673^\circ.$$

Незначительная разница в 6° по сравнению с вычисленным раньше значением Δt объясняется тем, что при выводе уравнения (16) были взяты средние теплоемкости от 0 до 800° .

На рис. 21 представлено изменение теоретического повышения температуры в зависимости от содержания аммиака, влажности исходной смеси и степени превращения.

Если аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат при комнатной температуре t_1 , то, принимая, что теплоемкость нитрозных газов равна теплоемкости исходной смеси и не зависит от температуры, теоретическая температура нитрозных газов будет приблизительно равна $\Delta t + t_1$. Если процесс окисления производится при высоких температурах и аммиачно-воздушная смесь предварительно нагревается, то

следует тепло подогрева учитывать отдельно и прибавлять к теплу реакций.

Например, если аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат с температурой 200° , то она приносит 890 000 кал. Всего теплосодержание нитрозных газов в этом случае будет равно 4 130 000 кал, что соответствует температуре 851° . Эта температура отличается на 28° от вычисленной приближенно

$$\Delta t + t_1 = 679 + 200 = 879^\circ.$$

Практическая температура в слое катализатора несколько ниже теоретической вследствие потерь тепла.

9) Взрывчатость аммиачно-воздушно-кислородных смесей

Для обеспечения высокой степени перехода аммиака в окись азота и для дальнейшей переработки нитрозных газов в азотную кислоту необходимо, чтобы отношение $O_2 : NH_3$ в исходной смеси было около 2. При этом условии в аммиачно-воздушной смеси должно содержаться 9,5 % NH_3 , 19,0 % O_2 и 71,5 % N_2 . При сжигании смесей с содержанием аммиака больше 10 % следует прибавлять кислород. Допустимое максимальное содержание аммиака в исходной смеси определяется пределами взрывчатости смесей аммиака с воздухом и с кислородом.

Эти пределы взрывчатости зависят от давления и начальной температуры, от формы и размеров сосуда, в котором находится смесь, и от причины, вызывающей взрыв. При увеличении начальной температуры газовой смеси пределы взрывчатости расширяются. Чем больше размеры сосуда, тем шире пределы взрывчатости; в трубах, вследствие охлаждающего действия стенок, пределы взрывчатости значительно суживаются. При увеличении давления низший предел взрывчатости смесей аммиака с воздухом почти не изменяется, тогда как в случае смесей аммиака с кислородом низший предел взрывчатости понижается — вначале сильно, затем, при высоких давлениях, незначительно. Далее пределы взрывчатости зависят от направления взрывной волны. При распространении взрыва снизу вверх, границы взрывчатости шире, чем при горизонтальном распространении. При распространении взрыва сверху вниз, границы получаются наиболее узкими.

Результаты определения пределов взрывчатости смесей $NH_3-O_2-N_2$,

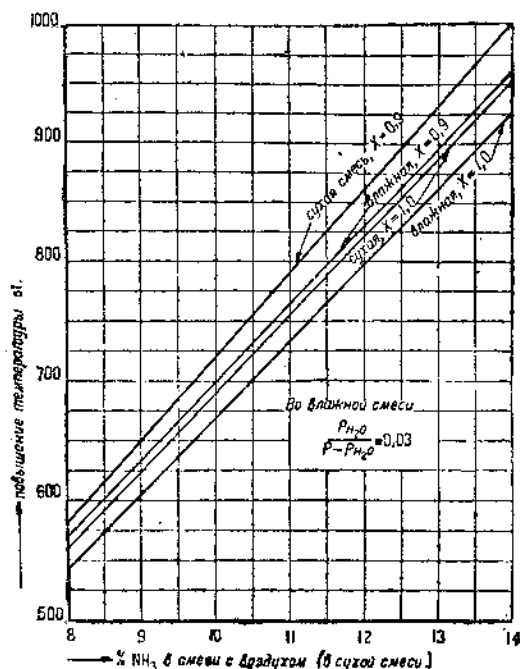


Рис. 21. Теоретическое повышение температуры при окислении аммиака.

полученные Исследовательской лабораторией связанного азота (США), изображены на рис. 22.

На этой диаграмме любая смесь NH_3 , O_2 и N_2 выражается определенной точкой внутри равностороннего треугольника. Смеси двух газов выражаются точками, расположенными на сторонах треугольника. Все смеси NH_3 — O_2 — N_2 , соответствующие точкам, лежащим в заштрихованной области внутри кривой, способны взрываться. Все остальные

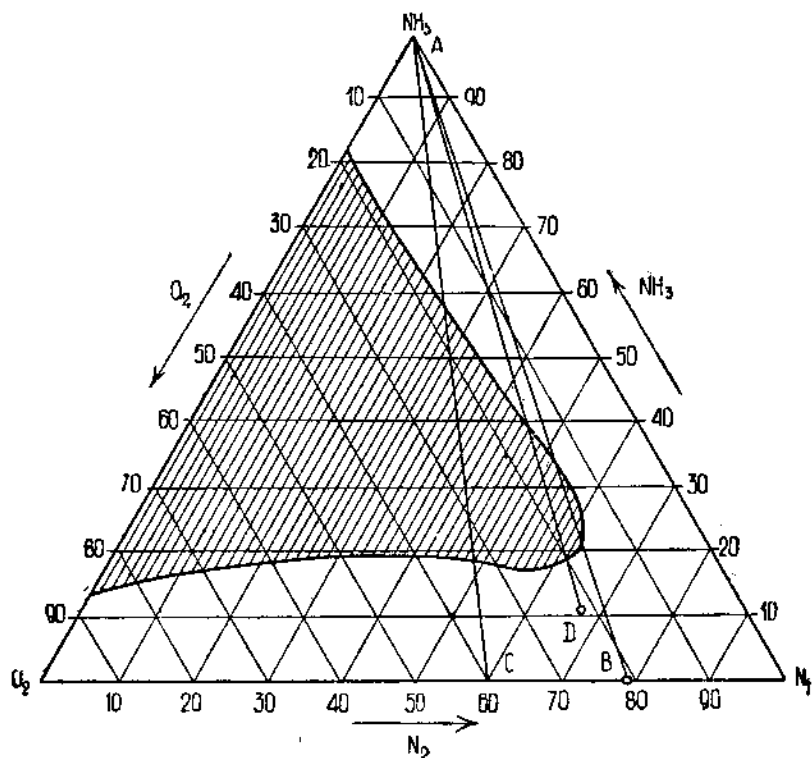


Рис. 22. Пределы взрывчатости смесей NH_3 — O_2 — N_2 .

смеси, соответствующие точкам, лежащим вне заштрихованной области, взрываться не способны.

Смеси аммиака с чистым кислородом обладают способностью взрываться при содержании от 13,5 до 82 % NH_3 (точки на левой стороне треугольника). Для нахождения на диаграмме пределов взрывчатости других смесей следует определить соответствующие точки. Все возможные составы аммиачно-воздушных смесей изображаются на диаграмме линией AB , причем точка A соответствует чистому аммиаку, а точка B — чистому воздуху. Можно видеть, что линия AB лишь слегка задевает область взрывчатости, и смеси аммиака с воздухом способны взрываться в узких пределах — от 21 до 32 % NH_3 .

Необходимо отметить зависимость пределов взрывчатости от энергии запала, вызывающего взрыв. Так например нижний предел взрывчатости смесей аммиака с воздухом при взрывании в стальной бомбе

объемом 50 литров, по опытам Франка и Дёринга (Frank и Döring), равен:

а) 19,5 % NH_3 —при взрывании электрической искрой,

б) 19,0 % NH_3 —при взрывании запалом из хлопчатобумажного пороха,

в) 16,0 % NH_3 —при взрывании очень энергичным запалом из смеси $\text{KClO}_3 + \text{S}$.

При увеличении энергии запала предел взрывчатости понижается до известной границы, после чего остается постоянным. Это постоянное наименьшее содержание аммиака, при котором возможен взрыв, составляет при атмосферном давлении для смесей аммиака с воздухом—16,0 % NH_3 , и для смесей аммиака с кислородом—13,5 % NH_3 .

Таким образом взрыв может произойти, если содержание аммиака в смеси с воздухом возрастает до 16—21 %, в зависимости от условий.

При работе с воздухом, обогащенным кислородом, пределы взрывчатости значительно расширяются. Например при применении вместо воздуха смеси с 40 % O_2 и 60 % N_2 составы смесей с аммиаком определяются на диаграмме линией AC. В этом случае пределы взрывчатости равны 18 и 57 % NH_3 .

Положим, что дана смесь, содержащая 11 % NH_3 , 22 % O_2 и 67 % N_2 , и требуется определить, сколько надо прибавить к этой смеси аммиака, чтобы смесь стала взрывчатой. Для этого точку D, соответствующую данной смеси, надо соединить прямой линией с точкой A, соответствующей чистому аммиаку. Точки пересечения этой линии с границей взрывчатости представляют нижний и верхний пределы взрывчатости. Они в данном случае равны 18 и 40 % NH_3 , т. е. к 100 объемам исходной смеси надо прибавить

$$\frac{(18 - 11) 100}{100 - 18} = 8,5$$

объемов аммиака, чтобы достигнуть нижнего предела взрывчатости*).

10) Использование тепла нитрозных газов для получения пара

Горячие нитрозные газы при выходе из контактных аппаратов содержат большое количество тепла, которое часто используется для получения пара. Принимаем, что газы перед котлом имеют температуру 550° и остывают в котле до 200°.

$$\begin{array}{lcl} \text{Теплосодержание нитрозных газов при } 550^\circ & = & 2\,588\,000 \text{ кал} \\ \text{» » » » } 200^\circ & = & 904\,000 \text{ »} \end{array}$$

$$\text{Тепло, оставляемое газами в паровом котле} = 1\,684\,000 \text{ кал}$$

Считая, что 90 % оставляемого газами тепла пойдет на парообразование, получим полезно используемое тепло

$$1\,684\,000 \cdot 0,9 = 1\,516\,000 \text{ кал.}$$

*) О взрывчатости смесей $\text{NH}_3 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ см.: W. Jarlissen и B. Quaklehong, Rec. Trav. Chim., 45, 224, 400 (1926); A. White, Journ. Chem. Soc. London, 1688 (1922); H. Franck и G. Döring, Zeit. angew. Chem., 44, 273 (1931); O. Schliephake, A. Nagel и J. Schemel, Zeit. angew. Chem., 43, 302 (1930); P. Laffitte и H. Picard, Compt. rend., 196, 1486 (1933); Т. Кертис, Связанный азот, перев. 1934.

Получится пара при 4 ат (температура .143°, теплосодержание 654 кал)

$$\frac{1515}{654 - 20} = 2,4 \text{ кг.}$$

Таким образом на 1 кг сжигаемого аммиака получается 2,4 кг пара.

11) Тепловой баланс установки окисления аммиака

На 1 кг аммиака (Аммиачно-воздушная смесь не подогревается).

Приход:

Тепло реакций 3 240 000 кал . . . 100,0%

Расход:

Потеря тепла контактным аппаратом и трубо- проводом до парового котла	652 000	20,1 %
Тепло парообразования	1 516 000	46,8 %
Потеря тепла паровым котлом	168 000	5,2 %
Тепло, уносимое газами из парового котла	904 000	27,9 %

Всего 3 240 000 . . . 100,0%

ЛИТЕРАТУРА

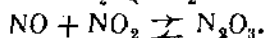
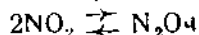
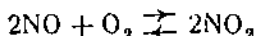
1. Л. Андрусов, Каталитическое окисление аммиака, Zeit. angew. Chem., 39, 321 (1926); 40, 166 (1927); Ber Deutsch. Chem. Gesell., 59, 458 (1926); 60, 536 (1927).
2. Г. Боресков, Вычисление скорости контактного окисления аммиака; «Журн. прикл. хим.», 5, № 2, 163 (1932).
3. И. Либинсон, Современная теория окисления аммиака, «Журн. хим. пром.», № 4, 342 (1931).
4. Г. Кертис, Связанный азот, перев. 1934.
5. Д. Эпштейн, Синтетическая азотная кислота, 1933.

ГЛАВА ВТОРАЯ

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА

Превращение полученных при сжигании аммиака нитрозных газов в азотную кислоту осуществляется путем окисления окиси азота в высшие окислы и абсорбции последних водой. При этом протекает ряд реакций как в газовой фазе, так и в растворе, в результате которых высшие окислы при взаимодействии с водой дают азотную кислоту и частично превращаются обратно в окись азота. Последняя в дальнейшем должна быть вновь окислена.

Нитрозные газы, в зависимости от условий, содержат следующие окислы: окись азота NO , азотистый ангидрид или трехокись азота N_2O_3 , двуокись азота NO_2 и четырехокись азота N_2O_4 . Присутствие тех или других окислов определяется следующими обратимыми реакциями:



При повышении температуры равновесие этих реакций передвигается справа налево. В этом же направлении влияет уменьшение давления.

Окись азота представляет при обычной температуре бесцветный газ, сжижающийся под атмосферным давлением при температуре -150° . Вес 1 л при нормальных условиях равен 1,34 г. Растворимость окиси азота в воде незначительна; 1 объем воды растворяет, при различных температурах и парциальном давлении окиси азота, равном 1 ат, следующие количества окиси азота:

$^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	40	60
Объем NO при 0° и 760 мм	0,0738	0,0646	0,0571	0,0515	0,0471	0,0351	0,0295

Трехокись азота при обычной температуре неустойчива и почти нацело диссоциирует на NO и NO_2 . При низких температурах трехокись азота представляет темносинюю жидкость, кипящую при температуре $+2^\circ$ с сильным разложением. При температурах ниже -21° и при атмосферном давлении трехокись азота устойчива. При -103° трехокись азота затвердевает. С кислородом трехокись азота реагирует, образуя четырехокись. При температурах ниже -110° эта реакция прекращается. С водой трехокись азота дает азотистую кислоту, а с растворами щелочей нитриты.

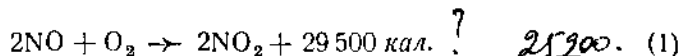
Двуокись азота представляет газ бурого цвета. При температурах ниже 150° двуокись частично полимеризуется в бесцветную четырех-

окись азота. При $+22^\circ$ четырехокись сжигается и при -10° затвердевает. С кислородом NO_2 и N_2O_4 не реагируют, но озоном окисляются до пятиокси азота N_2O_5 . С водой NO_2 (N_2O_4) дает азотную и азотистую кислоты, с растворами щелочей — смеси нитратов и нитритов.

В настоящей главе рассмотрены методы подсчета положения равновесия в нитрозных газах и скорости окисления NO до NO_2 . Реакции образования N_2O_4 и N_2O_3 протекают очень быстро, и во всех случаях можно считать, что между NO_2 , N_2O_4 , NO и N_2O_3 всегда имеет место равновесие.

1) Равновесие $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

Реакция окисления окиси азота до двуокиси сопровождается выделением тепла



Поэтому при повышении температуры равновесие передвигается в сторону окиси азота, и для полного ее окисления температура должна быть достаточно низкой. Так как рассматриваемая реакция сопровождается уменьшением объема, то при повышении давления будет иметь место более полное окисление окиси азота.

Равновесие реакции окисления окиси азота до двуокиси подробно исследовал Боденштейн (M. Bodenstein) с сотрудниками*). Из результатов опытов, проведенных при температурах от 226 до 552° , вычислены числовые значения константы равновесия

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$$

Зависимость K_1 от температуры Боденштейн выразил следующим уравнением, хорошо соответствующим экспериментальным данным:

$$\log K_1 = \log \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1,75 \log T - 0,00050 T + 2,839. \quad (2)$$

В табл. 14 приведены значения K_1 , вычисленные для различных температур по уравнению (2).

Таблица 14

Значения константы равновесия K_1 реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при различных температурах

(Боденштейн и Линднер)

$t^\circ \text{C}$	$\log K_1$	K_1	$t^\circ \text{C}$	$\log K_1$	K_1	$t^\circ \text{C}$	$\log K_1$	K_1
0	-14,093	$8,07 \cdot 10^{-10}$	250	-3,657	$2,20 \cdot 10^{-4}$	500	0,070	1,175
50	-10,732	$1,85 \cdot 10^{-11}$	300	-2,654	$2,22 \cdot 10^{-3}$	600	0,963	9,18
100	-8,260	$5,50 \cdot 10^{-9}$	350	-1,810	$1,55 \cdot 10^{-2}$	700	1,673	47,1
150	-6,368	$4,29 \cdot 10^{-7}$	400	-1,091	$8,11 \cdot 10^{-2}$	800	2,247	177
200	-4,871	$1,35 \cdot 10^{-5}$	450	-0,472	0,337	900	2,821	662

*) Bodenstein и Katayama, Zeit. Phys. Chem., 69, 26 (1909); Zeit. Elektr. 15, 244 (1909); Bodenstein и Lindner, Zeit. Phys. Chem., 100, 82 (1922).

На рис. 23 изображена зависимость K_1 от температуры в масштабе $\log K_1 - \frac{1}{T}$.

Зная числовое значение K_1 , можно определить для данной температуры и давления степень диссоциации двуокиси азота. Если исхо-

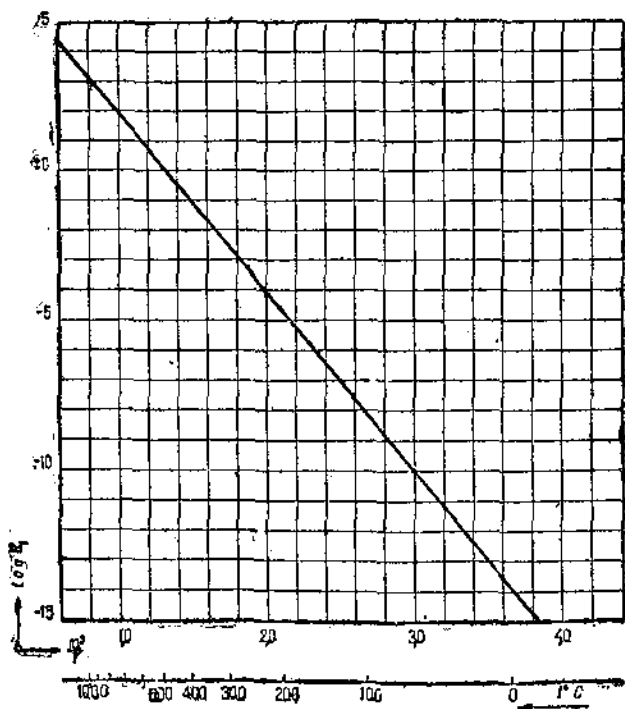


Рис. 23. Зависимость K_1 от температуры.

дить из 1 моля двуокиси азота и обозначить степень диссоциации через α , то равновесные парциальные давления отдельных газов при общем давлении P будут выражаться следующим образом

$$\begin{aligned} P_{\text{No}_2} &= \frac{2(1-\alpha)P}{2+\alpha} \\ P_{\text{No}} &= \frac{2\alpha P}{2+\alpha} \\ P_{\text{O}_2} &= \frac{\alpha P}{2+\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

Подставляя выражения парциальных давлений в формулу константы равновесия, получим

$$K_1 = \frac{P_{\text{No}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{No}_2}^2} = \frac{P \cdot \alpha^3}{(2+\alpha)(1-\alpha)^2} \quad (4)$$

Это уравнение дает зависимость между константой равновесия и степенью диссоциации двуокиси азота. После подстановки в него числовых значений K_1 и P , можно определить степень диссоциации α .

затем можно по уравнениям (3) определить состав смеси NO , O_2 и NO_2 , находящейся в равновесии.

Определим например степень диссоциации двуокиси азота при температуре 400° и давлении 2 атм . Пользуясь уравнением (4) и подставляя в него значение K_1 из табл. 14, получим

$$\frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} = \frac{0,0811}{2} = 0,0405,$$

откуда $\alpha = 0,345$ или $34,5\%$ и

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 0,655 \cdot 2}{2,345} = 1,117 \text{ ат}$$

$$P_{\text{NO}} = \frac{2 \cdot 0,345 \cdot 2}{2,345} = 0,589 \text{ »}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,345 \cdot 2}{2,345} = 0,294 \text{ »}$$

$$P = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{NO}} + P_{\text{O}_2} = 2,000 \text{ ат}$$

Состав равновесной смеси в %

NO_2	55,9
NO	29,4
O_2	14,7
	100,0

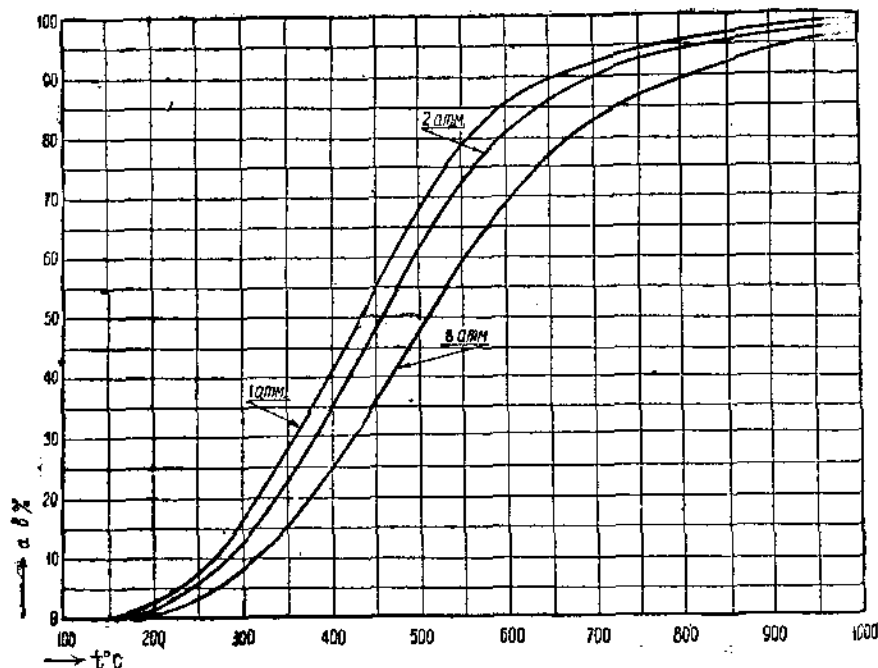


Рис. 24. Степень диссоциации двуокиси азота при различных температурах и давлениях.

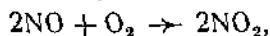
На рис. 24 представлена зависимость вычисленной таким образом степени диссоциации двуокиси азота от температуры и давления. Можно видеть, что диссоциация начинается при температурах выше

150°, и при температурах выше 800° происходит почти до конца. При повышении давления степень диссоциации уменьшается.

Изложенный метод можно применять для вычисления равновесного состава смеси $\text{NO}_2 - \text{O}_2 - \text{NO}$ только в том случае, когда исходный газ состоит из чистой двуокиси азота или содержит окись азота и кислород в эквивалентном соотношении $\frac{2\text{NO}}{\text{O}_2} = 2$. Метод вычисления равновесного состава, когда исходный газ содержит окись азота и кислород в любых соотношениях, и содержит кроме того инертные газы, приведен ниже.

2) Скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Скорость реакции взаимодействия окиси азота и кислорода изучалась многими исследователями. Особенно важными являются работы Боденштейна *), которые показали, что окисление окиси азота является реакцией третьего порядка и происходит согласно уравнению



причем NO окисляется непосредственно до NO_2 (N_2O_4), без образования в качестве промежуточного продукта N_2O_3 .

В общем случае скорость реакции окисления окиси азота определяется уравнением

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} - k' C_{\text{NO}_2}^2, \quad (5)$$

где C_{NO} , C_{O_2} и C_{NO_2} — концентрации NO, O_2 и NO_2 в данный момент времени τ , k — константа скорости реакции окисления окиси азота, и k' — константа скорости обратной реакции — диссоциации NO_2 на NO и O_2 .

В этом уравнении четыре переменных — C_{NO} , C_{O_2} , C_{NO_2} и τ , и обычно для удобства подсчетов число переменных сокращают до двух путем введения нового переменного, характеризующего степень протекания реакции. В этом случае уравнение скорости реакции принимает вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^2(b - x) - k'x^2, \quad (5a)$$

где a — половина начальной концентрации или парциального давления окиси азота **), b — начальная концентрация или парциальное давление кислорода, и x — уменьшение концентрации или парциального давления кислорода за время τ . Таким образом $a - x$ и $b - x$ представляют концентрации или парциальные давления окиси азота и кислорода в данный момент времени τ . Скорость окисления окиси азота равна количеству образующейся двуокиси, или количеству окисляющейся окиси азота, или количеству реагирующего кислорода в единицу времени.

При температурах ниже 250° окисление окиси азота происходит практически необратимо, вследствие чего можно при этих условиях

*) Zeit. Elektr., 24, 183 (1918); Zeit. angew. Chem., 31, 145 (1918); Zeit. Phys. Chem., 100, 87 (1922).

**) Деление концентрации или парциального давления окиси азота пополам производится для удобства вычислений.

пренебречь диссоциацией NO_2 и считать $k' = 0$. В этом случае скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации присутствующей NO и первой степени концентрации O_2 . При температурах выше 250° обратная реакция диссоциации NO_2 становится заметной, и в этом случае можно исключить из уравнения (5) константу k' , если принять во внимание, что отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно константе равновесия

$$K_1 = \frac{k'}{k}.$$

Таким образом получим

$$\frac{dx}{d\tau} = k[(a-x)^2(b-x) - K_1x^2]. \quad (6)$$

Следовательно во всех случаях для определения скорости реакции достаточно знать только величину константы k . При данной температуре k не зависит от степени протекания реакции.

Числовое значение константы скорости k зависит от единиц, выбранных для измерения количеств реагирующих окиси азота и кислорода. Такими единицами измерения могут служить парциальные давления, объемные проценты или концентрации, выраженные числом молей в 1 л.

Если известно числовое значение константы скорости для парциальных давлений k_p (в атмосферах), то для получения значения константы скорости для концентраций $\frac{\text{моль}}{\text{л}} - k_c$ нужно k_p помножить на $(RT)^2$. Действительно, скорость реакции для парциальных давлений можно определить уравнением

$$\frac{dP_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_p P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}$$

и для концентраций

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_c C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}.$$

Так как $P = RTC$, то парциальные давления выражаются через концентрации следующим образом:

$$P_{\text{NO}} = RTC_{\text{NO}}, \quad P_{\text{O}_2} = RTC_{\text{O}_2} \quad \text{и} \quad P_{\text{NO}_2} = RTC_{\text{NO}_2}.$$

Следовательно

$$\frac{dP_{\text{NO}_2}}{d\tau} = RT \frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_p (RT)^3 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} = k_c RTC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$$

или

$$k_c = k_p (RT)^2. \quad (7)$$

Для перехода от константы скорости для концентраций k_c (моль/л) к константе для объемных процентов $k_{\%}$ нужно k_c помножить на $\left(\frac{P}{100 RT}\right)^2$. Действительно, обозначив процент содержания NO , O_2 и NO_2 через v_{NO} , v_{O_2} и v_{NO_2} , скорость реакции можно определить уравнением

$$\frac{dv_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_{\%} v_{\text{NO}}^2 v_{\text{O}_2}.$$

Концентрации NO , O_2 и NO_2 выражаются через объемные проценты следующим образом

$$C_{\text{NO}} = \frac{v_{\text{NO}} \cdot P}{100 \cdot RT}, \quad C_{\text{O}_2} = \frac{v_{\text{O}_2} P}{100 RT} \quad \text{и} \quad C_{\text{NO}_2} = \frac{v_{\text{NO}_2} P}{100 RT}.$$

Следовательно

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = \frac{P}{100 RT} \cdot \frac{dv_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_c \frac{v_{\text{NO}}^2 P^2}{(100 RT)^2} \cdot \frac{v_{\text{O}_2} P}{100 RT} = \frac{P}{100 RT} \cdot k_{\%} v_{\text{NO}}^2 v_{\text{O}_2},$$

или

$$k_{\%} = k_c \left(\frac{P}{100 RT} \right)^2. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что $k_{\%}$ зависит от k_p следующим образом

$$k_{\%} = k_p \left(\frac{P}{100} \right)^2. \quad (9)$$

Если k_c соответствует концентрациям моль/л, а k_p — парциальным давлениям, выраженным в атмосферах, то газовая постоянная R в уравнениях (7) и (8) должна быть выражена в литр-атмосферах, т. е. $R = 0,0821$.

Если константа скорости соответствует концентрациям моль/л или парциальным давлениям, то она зависит только от температуры, тогда как если константа скорости подсчитана для объемных процентов, то она пропорциональна еще квадрату давления [см. уравнения (7) и (8)].

Числовое значение константы скорости зависит также от единиц, выбранных для измерения времени. Для перехода от минут к секундам константу скорости надо разделить на 60.

В табл. 15 приведены числовые значения константы k для температур от 0 до 389°C , определенные экспериментально Боденштейном. При этом константа соответствует концентрациям моль/л, а время выражено в минутах. На рис. 25 представлено изменение K с температурой.

Таблица 15

Значения константы скорости реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

(Боденштейн и Линднер)

Концентрации—моль/л, время—минуты.

Концентрация NO разделена на 2.

$t^\circ \text{C}$	k	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	$t^\circ \text{C}$	k	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
0	$2,09 \cdot 10^6$	0,912	197	$0,791 \cdot 10^6$	0,982
30	$1,59 \cdot 10^6$	0,932	241	$0,724 \cdot 10^6$	0,988
60	$1,31 \cdot 10^6$	0,949	291	$0,681 \cdot 10^6$	0,993
90	$1,12 \cdot 10^6$	0,963	340	$0,659 \cdot 10^6$	0,997
141	$0,925 \cdot 10^6$	0,972	389	$0,649 \cdot 10^6$	—
197	$0,791 \cdot 10^6$	—			

Из таблицы и диаграммы видно, что при повышении температуры константа скорости уменьшается, т. е. что при высоких температурах реакция между окисью азота и кислородом происходит медленнее, чем при низких. Изменение константы скорости с температурой характеризуется температурным коэффициентом, который обычно вычисляется

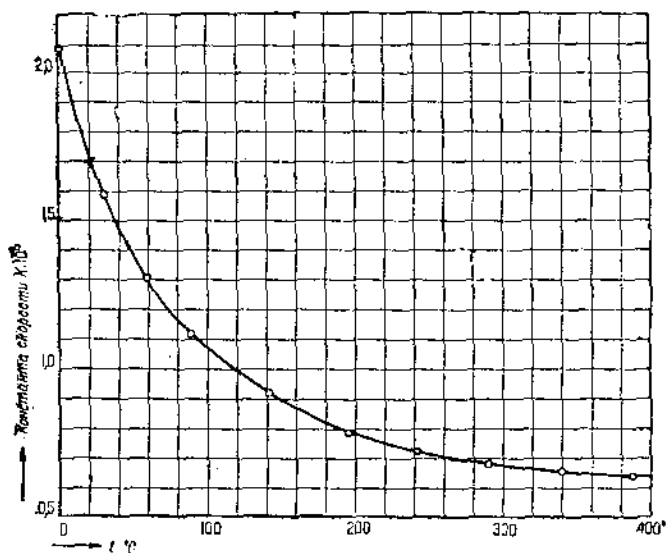


Рис. 25. Зависимость константы скорости реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ от температуры.

для 10° и представляет относительное изменение константы при изменении температуры на 10° , т. е. $\frac{k_{t+10}}{k_t}$. Числовые значения температурного коэффициента приведены в табл. 15.

Рассматривая таблицу и диаграмму, можно видеть, что при низких температурах скорость реакции быстро падает с увеличением температуры, а при повышении температуры скорость падения замедляется. Соответственно этому температурный коэффициент при низких температурах меньше, чем при высоких. При 390° температурный коэффициент близок к единице и скорость реакции при этом почти не зависит от температуры.

Реакция между окисью азота и кислородом является вполне гомогенной, происходит только в газовой фазе и на ее скорость не влияют стенки реакционного сосуда. Только в присутствии некоторых сортов углей, обладающих большой адсорбционной способностью, скорость реакции сильно увеличивается. В промышленности подобные катализаторы для ускорения процесса окисления окиси азота не применяются, и реакция осуществляется в газовой фазе. Поэтому является вполне возможным, пользуясь значениями константы скорости реакции, рассчитывать процесс, т. е. определять время, необходимое для окисления до определенной степени окиси азота при данных условиях, или наоборот—при данном времени реакции определять степень окисления,

3) Влияние давления на скорость реакции окисления окиси азота

При увеличении давления скорость окисления окиси азота, как и всякой газовой реакции, увеличивается. Количественно влияние давления на скорость зависит от выбранных единиц измерения.

Если скорость определить изменением концентраций реагирующих газов и за единицу концентрации принять 1 моль/л, то скорость можно выразить как $\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau}$, или $-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau}$, или $-\frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau}$, т. е. равна числу молей двуокиси азота, образующихся в единицу времени в объеме 1 л, или числу молей окиси азота или кислорода, реагирующих в единицу времени в объеме 1 л. Если концентрацию окиси азота, как указывалось выше, делить пополам, то $\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau}$.

Скорость реакции окисления окиси азота, выраженная через концентрации, пропорциональна при постоянной температуре третьей степени общего давления. Действительно

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_c \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

так как при данной температуре $k_c = \text{const}$, а C_{NO} и C_{O_2} пропорциональны P , то

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} \text{ пропорциональна } P^3.$$

Скорость рассматриваемой реакции, выраженная через парциальные давления, также пропорциональна третьей степени общего давления, так как константа скорости для парциальных давлений k_p от давления не зависит, а парциальные давления окиси азота и кислорода пропорциональны общему давлению.

Если скорость окисления окиси азота выразить через объемные проценты, то она будет пропорциональна лишь второй степени общего давления. Действительно

$$\frac{dv_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_v \cdot v_{\text{NO}}^2 \cdot v_{\text{O}_2},$$

так как v_{NO} и v_{O_2} от давления не зависят, а k_v пропорциональна квадрату давления [уравнение (8)], то и $\frac{dv_{\text{NO}_2}}{d\tau}$ пропорциональна квадрату давления.

Время, необходимое для окисления окиси азота до данной степени, обратно пропорционально квадрату давления *). Реакционный объем, необходимый для окисления данного количества NO до данной степени, уменьшается при повышении давления, во-первых, вследствие уменьшения времени, необходимого для окисления и, во-вторых, вследствие уменьшения объема газа. Так как время окисления обратно

*) См. ниже стр. 137.

пропорционально квадрату давления, то реакционный объем обратно пропорционален кубу давления.

Указанные соотношения между скоростью окисления окиси азота и давлением являются правильными, если константа скорости, выраженная через концентрацию моль/л или парциальные давления, является функцией только температуры и от давления не зависит. Опыты показывают, что последнее приблизительно верно для низких давлений. При высоких давлениях наблюдаются отклонения.

Скорость окисления окиси азота воздухом при давлениях выше 1 ат исследовал Фаузер (G. Fausser)*). При температуре $+20^\circ$ и различных давлениях Фаузер нашел следующие значения константы скорости:

Давление, атм	1	2	3	4	5	6
k	$16 \cdot 10^3$	$14,75 \cdot 10^3$	$13,3 \cdot 10^3$	$12,0 \cdot 10^3$	$10,6 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^3$

Константа k вычислена для концентраций моль/л, время выражено в секундах, концентрация NO разделена на 2. Зависимость k от давления представлена на рис. 26.

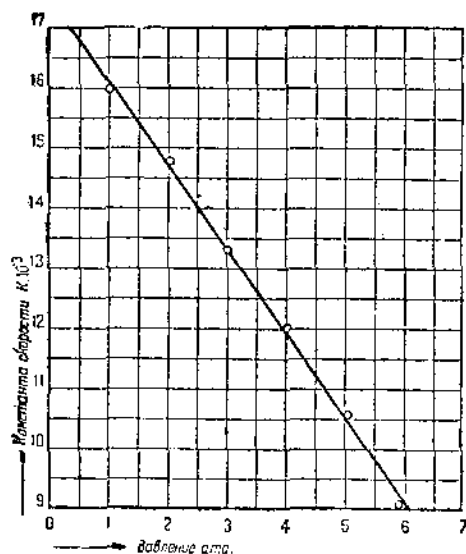


Рис. 26. Зависимость константы скорости окисления окиси азота от давления.

Необходимо отметить, что приведенные данные Фаузера являются лишь приблизительными вследствие недостаточно точных методов исследования. Значения константы скорости, найденные Фаузером для атмосферного давления, сильно отличаются от констант Боденштейна.

Можно видеть, что при увеличении давления константа скорости значительно уменьшается. Вследствие этого скорость окисления окиси азота, выраженная через концентрации моль/л или парциальные давления, пропорциональна не третьей степени давления, а несколько меньше. Время для окисления окиси азота до определенной степени обратно пропорционально не второй степени давления, а несколько меньше. Последнее можно видеть из табл. 16, в которой приведено время, необходимое для достижения определенной степени окисления окиси азота при различных давлениях в газе, содержащем 9% NO и 7% O_2 .

*) «Журн. хим. пром.», № 15, 806 (1928).

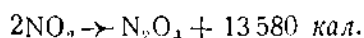
Таблица 16

Время в секундах, необходимое для окисления окиси азота
Исходный газ: 9% NO и 7% O₂
(Фаузер)

Давление, атм	Степень окисления NO в %			
	70	80	90	98
	с е к у н д ы			
1	35	67	178	1200
2	9,5	18,2	48	326
3	4,7	9,0	24	161
4	2,9	5,6	15	100
5	2,5	4,0	11	72
6	1,7	3,3	9	59

4) Образование четырехокси азота. Равновесие
 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Реакция полимеризации двуокиси азота сопровождается выделением тепла



Поэтому понижение температуры и увеличение давления благоприятствуют образованию четырехокси азота.

Плотность смеси N_2O_4 и NO_2 при понижении температуры очень быстро увеличивается, быстрее, чем следует по газовым законам, что объясняется переходом NO_2 в N_2O_4 . При температуре 42° при равновесии $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ в газовой смеси при общем давлении 1 ат находятся одинаковые количества N_2O_4 и NO_2 . При 150° диссоциация N_2O_4 практически заканчивается и в смеси присутствуют только молекулы NO_2 .

Скорость, с которой устанавливается равновесие между NO_2 и N_2O_4 , очень велика. Путем измерения скорости распространения звука в смеси $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ установлено, что равновесие достигается в течение тысячных долей секунды.

Экспериментальному изучению равновесия диссоциации четырехокси азота посвящены многочисленные исследования, среди которых наибольшее значение имеют работы Боденштейна и Бэса (Boes) *) и Ферхюка (Verhock) и Даниельса (Daniels **).

Боденштейн и Бэс изучали равновесие в пределах от 9 до 131° С. В пределах этих температур ими определены экспериментально числовые значения константы равновесия $K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$. Опыты показали,

что, вследствие того что четырехокись азота представляет легко конденсирующийся газ и значительно отклоняется от законов идеальных газов, константа равновесия при данной температуре не является постоянной и немного изменяется с давлением. При низких давлениях отклонения от газовых законов меньше и значения кон-

*) Zeit. Phys. Chem., 100, 75 (1922).

**) Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).

станты соответствуют идеальным газам. Зависимость константы равновесия для низких давлений от температуры Боденштейн и Бэс выразили следующим уравнением

$$\log K_2 = \log \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = -\frac{2692}{T} + 1,75 \log T + 0,00483T - 7,144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,062. \quad (10)$$

Значения K_2 , вычисленные для различных температур по этому уравнению, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Значения константы равновесия K_2 реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при различных температурах и низких давлениях

(Боденштейн и Бэс)

$t^\circ\text{C}$	$\log K_2$	K_2	$t^\circ\text{C}$	$\log K_2$	K_2
0	-1,749	0,0178	80	+0,710	5,129
20	-1,006	0,0986	100	+1,154	14,26
40	-0,362	0,4345	120	+1,548	35,32
60	+0,206	1,607	150	+2,059	114,6

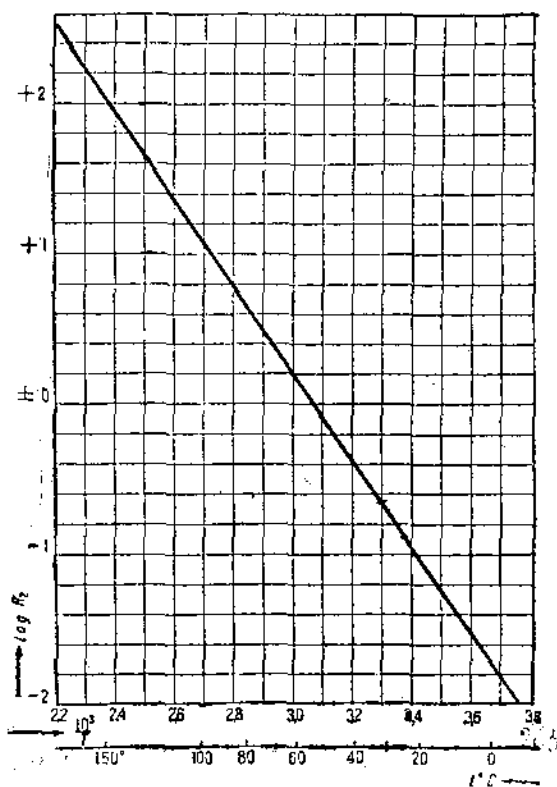


Рис. 27. Зависимость K_2 от температуры.

На рис. 27 представлена зависимость K_2 от температуры в масштабе

$$\log K_2 - \frac{1}{T}.$$

Пренебрегая отклонениями от законов идеальных газов и зная числовое значение K_2 , можно определить для данной температуры и давления степень диссоциации четырехоксида азота. Если исходить из 1 моля четырехоксида азота и обозначить степень диссоциации через α , то равновесные парциальные давления отдельных газов при общем давлении P будут равны

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \\ P_{\text{NO}_2} &= \frac{2\alpha}{1+\alpha} P \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Подставляя выражения парциальных давлений в формулу константы равновесия, получим

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4x^2 P}{1-x^2} \quad (12)$$

Это уравнение дает зависимость константы равновесия K_2 от степени диссоциации α и общего давления P , под которым находится смесь $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$. Если известны K_2 и P , то таким образом можно определить степень диссоциации α . Затем можно по уравнениям (11) определить равновесные парциальные давления NO_2 и N_2O_4 .

Определим например степень диссоциации четырехоксида азота при температуре 20° и давлении $0,1 \text{ атм}$. Пользуясь уравнением (12) и подставляя в него значение K_2 из табл. 17, получим

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_2}{K_2 + 4P}} = \sqrt{\frac{0,0986}{0,0986 + 0,400}} = 0,445 \text{ или } 44,5\%.$$

Следовательно

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,555 \cdot 0,1}{1,445} = 0,0384 \text{ атм}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot 0,445 \cdot 0,1}{1,445} = 0,0616 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} = 0,1000 \text{ атм}$$

Состав равновесной смеси (в %):

N_2O_4	38,4%
NO_2	61,6%
	100,0%

На рис. 28 представлена зависимость вычисленной таким образом степени диссоциации четырехоксида азота от температуры и дав-

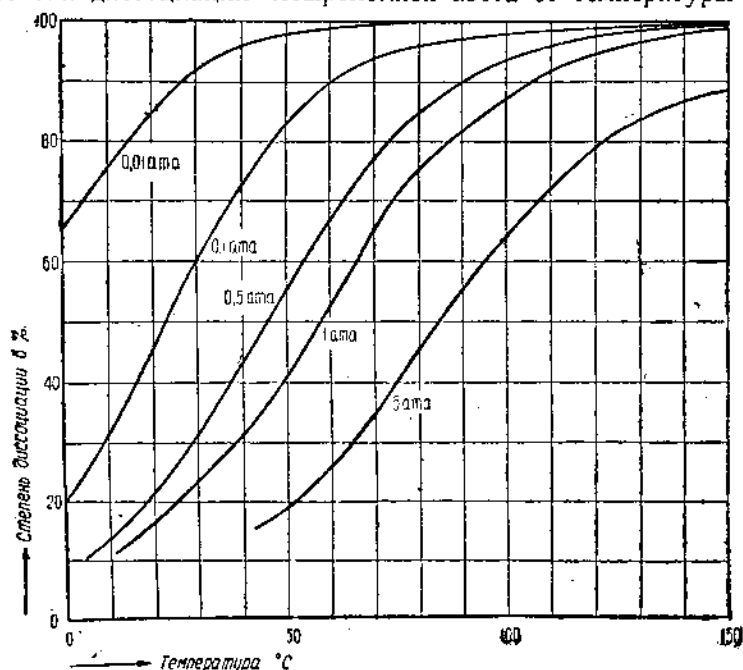


Рис. 28. Степень диссоциации четырехоксида азота при различных температурах и давлениях.

ления. Можно видеть, что при 0° имеет место значительная диссоциация четырехоксида азота, а при 150° и давлениях до 1 ат диссоциация почти полная. При повышении давления степень диссоциации уменьшается.

В случае присутствия в газовой смеси кроме NO_2 и N_2O_4 других газов равновесное давление $P = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ обычно неизвестно. Метод подсчета положения равновесия для этого случая приведен ниже.

5) Влияние давления на равновесие $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Выше было отмечено, что вследствие отступления четырехоксида азота от законов идеальных газов константа равновесия K_2 при данной температуре не остается постоянной, а немного изменяется с давлением. Детальное исследование влияния давления на константу равновесия K_2 было произведено Ферхоком и Даниельсом *), результаты опытов которых приведены в табл. 18.

Таблица 18

Значение константы K_2 реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ при различных давлениях

(Ферхок и Даниельс)

$C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ моль/л	25° C		35° C		45° C	
	P ат	K_2	P ат	K_2	P ат	K_2
$6,28 \cdot 10^{-2}$	0,2118	0,1419	0,2382	0,3174	0,2662	0,6771
$11,62 \cdot 10^{-2}$	0,3660	0,1818	0,4086	0,2937	0,4554	0,6103
$14,18 \cdot 10^{-2}$	0,4369	0,1265	0,4871	0,2877	0,5446	0,6230
$17,31 \cdot 10^{-2}$	0,5254	0,1295	0,5823	0,2860	0,6484	0,6068
$21,62 \cdot 10^{-2}$	0,6373	0,1121	0,7065	0,2644	0,7834	0,5567
$27,72 \cdot 10^{-2}$	0,8081	0,1236	0,8902	0,2806	0,9814	0,5718
$29,68 \cdot 10^{-2}$	0,8623	0,1261	0,9470	0,2792	1,0474	0,5934

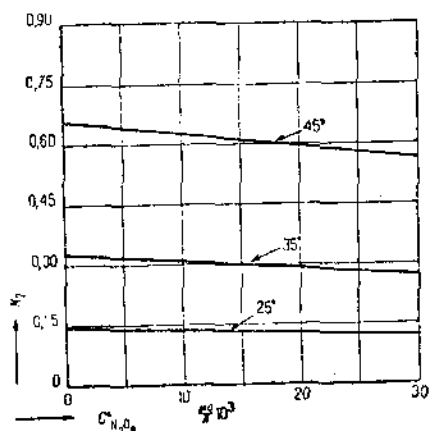


Рис. 29. Зависимость константы равновесия K_2 от концентрации.

В этой таблице $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ обозначает концентрацию N_2O_4 в моль/л при условии, что все молекулы NO_2 полимеризованы до N_2O_4 . Изменение константы равновесия K_2 с концентрацией представлено также на рис. 29.

Можно видеть, что при увеличении концентрации (увеличении давления) константа K_2 уменьшается, т. е. полимеризация увеличивается при увеличении концентрации быстрее, чем следовало бы в случае применимости законов идеальных газов. Кривые рис. 29 могут быть представлены следующими уравнениями

*) F. Verhock a. F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).

$^{\circ}\text{C}$

$$\left. \begin{array}{ll} 25 & K_2 = 0,1426 - 0,7588 C_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 \\ 35 & K_2 = 0,3183 - 1,591 C_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 \\ 45 & K_2 = 0,6706 - 3,382 C_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 \end{array} \right\} \quad (13)$$

При понижении давления (при уменьшении $C_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$) константа равновесия K_2 стремится к пределу, соответствующему идеальным газам. Экстраполированные к нулевому давлению значения константы K_2 равны

$^{\circ}\text{C}$	K_2	$\log K_2$
25	0,1426	-0,8459
35	0,3183	-0,4972
45	0,6706	-0,1735

Эти значения K_2 незначительно отличаются от значений Боденштейна для низких давлений (см. рис. 27).

6) Образование трехокси азота. Равновесие $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$

Трехокись азота является очень неустойчивым соединением и может присутствовать в нитрозных газах при обычных условиях лишь в очень незначительной концентрации. Несмотря на это, образование трехокси азота является весьма важной промежуточной реакцией в процессе абсорбции нитрозных газов.

Вопрос о существовании трехокси азота в газообразном виде долгое время являлся спорным. Опыты показывали, что смесь эквивалентных количеств $\text{NO} + \text{NO}_2$ реагирует как N_2O_3 , поглощаясь растворами щелочей с образованием нитритов и серной кислоты с образованием нитрозилсерной кислоты, однако, с другой стороны, при смешивании NO и NO_2 не происходит значительного изменения объема, что должно бы иметь место если бы протекала реакция



Леблан и Ферстер (M. Le Blanc и F. Foerster) показали, что поведение смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$ при растворении объясняется очень быстрым поглощением трехокси азота, присутствующей в газовой смеси, хотя и в очень небольших количествах. Путем измерения давления при смешивании окиси азота с кислородом, Вурцель (E. Wourizel) доказал, что в равновесии с NO и NO_2 существует небольшое количество N_2O_3 .

Изучение равновесия между NO , NO_2 и N_2O_3 было произведено, с одной стороны—Абелем и Пройзлем (E. Abel и J. Proisl *) , с другой стороны, Ферхоком и Даниельсом **). Результаты некоторых опытов Абеля и Пройзля приведены в табл. 19.

Константа равновесия рассматриваемой реакции $K_3 = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_3}}$ при данной температуре не является постоянной, а изменяется с давлением вследствие отклонения реагирующих газов от идеальных законов. В таблице приведены как экспериментальные значения K_3 , вычисленные для давлений при опытах, так и значения K_3 , экстрапо-

*) Zeit. Elektr., 35, 712 (1929).

**) Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1250 (1931).

Таблица 19

Равновесие $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$

(Абель и Произль)

$t^\circ \text{C}$	Давление P при равновесии, ат	K_3	K_3 при $P = 0$	Тепло реакции кал
8,13 34,8	0,9081 1,0219	0,559 2,58	0,539 2,39	9 600

лированные к нулевому давлению. Зная изменение K_3 с температурой, можно вычислить тепло диссоциации трехокси азота. Из опытов Абеля и Произля следует, что тепло диссоциации N_2O_3 , полученное таким образом из экстраполированных значений K_3 , равно 9 600 кал. Трехокись азота образуется из окиси и двуокиси с выделением тепла, поэтому, чем ниже температура, тем большее количество трехокси находится в равновесии, и при повышении температуры или понижении давления трехокись азота диссоциирует.

Результаты опытов Ферхоба и Даниельса приведены в табл. 20. Здесь $C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0$ обозначает основную концентрацию трехокси азота при отсутствии диссоциации. Она определяется уравнением

$$C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0 = \frac{1}{2} (P_{\text{NO}_2} + P_{\text{NO}} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_3}) \frac{1}{RT}.$$

Таблица 20

Равновесие $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$

(Ферхоб и Даниельс)

25° C		35° C		45° C	
$C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0$, моль/л	K_3	$C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0$, моль/л	K_3	$C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0$, моль/л	K_3
$6,26 \cdot 10^{-3}$	1,87	$6,99 \cdot 10^{-3}$	2,99	$7,69 \cdot 10^{-3}$	5,36
$8,72 \cdot 10^{-3}$	1,83	$9,34 \cdot 10^{-3}$	3,26	$9,97 \cdot 10^{-3}$	5,66
$10,71 \cdot 10^{-3}$	1,28	$11,77 \cdot 10^{-3}$	2,09	$12,89 \cdot 10^{-3}$	3,38
$10,77 \cdot 10^{-3}$	1,63	$11,82 \cdot 10^{-3}$	2,65	$13,25 \cdot 10^{-3}$	4,22
$11,44 \cdot 10^{-3}$	1,42	$12,32 \cdot 10^{-3}$	2,30	$13,23 \cdot 10^{-3}$	3,46

Зависимость K_3 от $C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0$ представлена на рис 30, из которого можно видеть, что при увеличении концентрации константа несколько уменьшается.

Кривые рис. 30 можно представить следующими уравнениями:

$$\left. \begin{array}{l} 25 \\ 35 \\ 45 \end{array} \right\} \begin{array}{l} K_3 = 2,105 - 45,63 C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0 \\ K_3 = 3,673 - 78,11 C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0 \\ K_3 = 6,880 - 196,4 C_{\text{N}_2\text{O}_3}^0 \end{array} \quad (14)$$

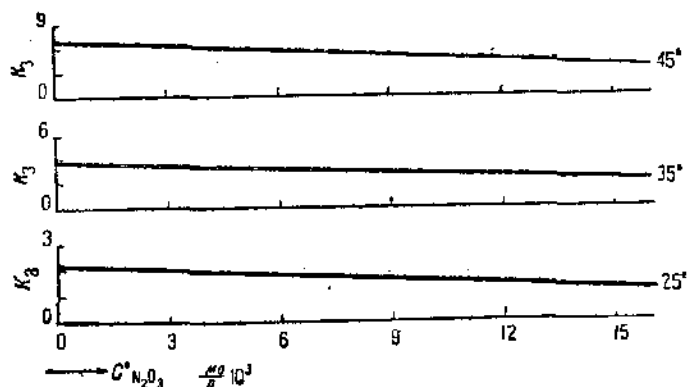


Рис. 30. Зависимость константы равновесия K_3 от концентрации.

Экстраполированные к нулевому давлению значения константы равны

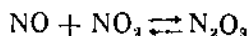
$^{\circ}\text{C}$	K_3	$\log K_3$
25	2,105	0,3232
35	3,673	0,5651
45	6,880	0,8376

Тепло диссоциации Q трехоксида азота, вычисленное из этих значений K_3 , равно

$^{\circ}\text{C}$	Q
25 — 35	10 160 кал
35 — 45	12 210 »

На рис. 31 представлена температурная зависимость константы равновесия K_3 , экстраполированной к нулевому давлению. Из этой диаграммы видно, что значения K_3 , полученные Ферхоком и Даниельсом, довольно сильно отличаются от значений Абеля и Пройзля. Расхождение объясняется повидимому ошибками опытов.

Необходимо отметить, что равновесие



устанавливается очень быстро, и поэтому при соприкосновении стехиометрической смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$ с растворами щелочей или с концентрированной серной кислотой она реагирует как N_2O_3 , несмотря на незначительное содержание последней в смеси. Ниже приведены результаты расчетов, показывающие, какое количество N_2O_3 образуется в стехиометрической смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$ при различных условиях (табл. 22).

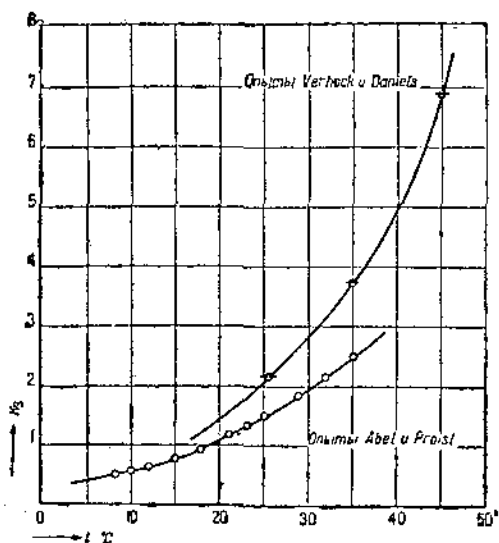


Рис. 31. Зависимость константы равновесия K_3 от температуры.

7) Подсчет положения равновесия в нитрозных газах при различных температурах и давлениях

Пользуясь приведенными выше числовыми значениями констант равновесия реакций окисления окиси азота до двуокиси и образования четырехокиси и трехокиси, можно определить, находится ли данная смесь окислов азота в равновесии, и если нет, то подсчитать равновесный состав, к которому она стремится при определенных условиях температуры и давления.

Рассмотрим общий случай, когда в исходной смеси находятся все окислы азота и кроме того еще кислород и азот. Обозначим количества молей отдельных газов до реакции через

$$a_{\text{NO}}, a_{\text{NO}_2}, a_{\text{N}_2\text{O}_4}, a_{\text{N}_2\text{O}_3}, a_{\text{O}_2} \text{ и } a_{\text{N}_2}.$$

Положение равновесия в смеси нитрозных газов определяется реакциями:



Обозначим попрежнему константы равновесий этих реакций через K_1 , K_2 и K_3 . Положим, что в процессе установления равновесия по реакции (15) реагирует α молей NO, по реакции (16) β молей NO_2 , и по реакции (17) γ молей NO (или NO_2).

Количества отдельных газов при последовательном протекании реакций изменяются следующим образом:

В начале	После реакции (15)	После реакции (16)	После реакции (17)
NO a_{NO}	$a_{\text{NO}} - \alpha$	$a_{\text{NO}} - \alpha$	$a_{\text{NO}} - \alpha - \gamma$
NO_2 a_{NO_2}	$a_{\text{NO}_2} + \alpha$	$a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta$	$a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta - \gamma$
N_2O_4 $a_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{\beta}{2}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{\beta}{2}$
N_2O_3 $a_{\text{N}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{N}_2\text{O}_3} + \gamma$
O_2 a_{O_2}	$a_{\text{O}_2} - \frac{\alpha}{2}$	$a_{\text{O}_2} - \frac{\alpha}{2}$	$a_{\text{O}_2} - \frac{\alpha}{2}$
N_2 a_{N_2}	a_{N_2}	a_{N_2}	a_{N_2}
Всего . . . Σa	$\Sigma a - \frac{\alpha}{2}$	$\Sigma a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2}$	$\Sigma a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2} - \gamma = \Sigma'$

Парциальные давления отдельных газов при общем давлении P после установления равновесия будут выражаться следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{NO}} &= \frac{a_{\text{NO}} - \alpha - \gamma}{\Sigma'} \cdot P & P_{\text{NO}_2} &= \frac{a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta - \gamma}{\Sigma'} \cdot P \\ P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{a_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{\beta}{2}}{\Sigma'} \cdot P & P_{\text{N}_2\text{O}_3} &= \frac{a_{\text{N}_2\text{O}_3} + \gamma}{\Sigma'} \cdot P \\ P_{\text{O}_2} &= \frac{a_{\text{O}_2} - \frac{\alpha}{2}}{\Sigma'} \cdot P & P_{\text{N}_2} &= \frac{a_{\text{N}_2}}{\Sigma'} \cdot P \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где $\Sigma' = \Sigma a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2} - \gamma$ есть суммарное количество молей после реакции.

Подставляя эти парциальные давления в выражение констант равновесия реакций (15), (16) и (17), получим:

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{(a_{\text{NO}} - \alpha - \gamma)^2 \cdot \left(a_{\text{O}_2} - \frac{\alpha}{2}\right) \cdot P}{\left(\sum a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \left(a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta - \gamma\right)^2} \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta - \gamma)^2 \cdot P}{\left(\sum a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \left(a_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{\beta}{2}\right)} \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_3}} = \frac{(a_{\text{NO}} - \alpha - \gamma)(a_{\text{NO}_2} + \alpha - \beta - \gamma) \cdot P}{\left(\sum a - \frac{\alpha}{2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) (a_{\text{N}_2\text{O}_3} + \gamma)} \quad (21)$$

Трехокись и четырехокись азота могут присутствовать в заметных количествах в равновесной смеси лишь при температурах ниже 150° (при не очень высоких давлениях). Поэтому рассмотрим отдельно методы подсчета равновесных парциальных давлений при температурах ниже и выше 150°С.

Температура < 150°

Здесь следует различать два случая:

а) Кислород присутствует в достаточном количестве (или в избытке) для окисления всей имеющейся окиси азота до двуокиси

В этом случае реакция (15) протекает относительно окиси азота полностью слева направо, а реакция (17) не имеет места. Если в начальной смеси была трехокись азота, то она полностью разлагается по реакции (17). Следовательно:

$$P_{\text{NO}} = 0, \quad P_{\text{N}_2\text{O}_3} = 0, \\ \alpha + \gamma = a_{\text{NO}}, \quad \gamma = -a_{\text{N}_2\text{O}_3}, \quad \alpha = a_{\text{NO}} + a_{\text{N}_2\text{O}_3}.$$

Для определения β служит следующее уравнение, полученное из уравнения (20):

$$K_2 = \frac{(a_{\text{NO}_2} + a_{\text{NO}} + 2a_{\text{N}_2\text{O}_3} - \beta)^2 \cdot P}{\left(\sum a - \frac{a_{\text{NO}}}{2} + \frac{a_{\text{N}_2\text{O}_3}}{2} - \frac{\beta}{2}\right) \left(a_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{\beta}{2}\right)} \quad (22)$$

Если начальная смесь содержит только окись азота, кислород и азот (горячие окислительные газы), то последнее уравнение принимает вид:

$$K_2 = \frac{(a_{\text{NO}} - \beta)^2 \cdot 2 \cdot P}{\left(\sum a - \frac{a_{\text{NO}}}{2} - \frac{\beta}{2}\right) \cdot \beta} \quad (23)$$

б) Количество кислорода недостаточно для полного окисления всей имеющейся окиси азота до двуокиси

В этом случае по реакции (15) реагирует весь кислород, и образующаяся двуокись азота реагирует далее по реакциям (16) и (17) с образованием четырехокиси и трехокиси.

Следовательно:

$$P_{\text{O}_2} = 0, \quad \alpha = 2a_{\text{O}_2}.$$

Для определения β и γ служат следующие уравнения, получаемые из уравнений (20) и (21):

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= \frac{(a_{NO_2} + 2a_{O_2} - \beta - \gamma)^2 \cdot P}{\left(\Sigma a - a_{O_2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \left(a_{N_2O_4} + \frac{\beta}{2}\right)} \\ K_3 &= \frac{(a_{NO} - 2a_{O_2} - \gamma)(a_{NO_2} + 2a_{O_2} - \beta - \gamma) \cdot P}{\left(\Sigma a - a_{O_2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) (a_{N_2O_4} + \gamma)} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Для нахождения β и γ эти уравнения следует решать совместно.

Если начальная смесь содержит только окись азота, кислород и азот, то последние уравнения принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= \frac{(2a_{O_2} - \beta - \gamma)^2 \cdot 2 \cdot P}{\left(\Sigma a - a_{O_2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \cdot \beta} \\ K_3 &= \frac{(a_{NO} - 2a_{O_2} - \gamma)(2a_{O_2} - \beta - \gamma) \cdot P}{\left(\Sigma a - a_{O_2} - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \cdot \gamma} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Температура $> 150^\circ$

В этом случае четырехокись и трехокись азота не образуются, или, если они присутствовали в начальной смеси, то полностью разлагаются. Следовательно:

$$\begin{aligned} P_{N_2O_4} &= 0, \quad P_{N_2O_3} = 0, \\ a_{N_2O_4} &= -\frac{\beta}{2}, \quad a_{N_2O_3} = -\gamma, \quad \beta = -2a_{N_2O_4}, \quad \gamma = -a_{N_2O_3}. \end{aligned}$$

Для определения α служит следующее уравнение, получаемое из уравнения (19):

$$K_1 = \frac{(a_{NO} + a_{N_2O_2} - \alpha)^2 \cdot \left(a_{O_2} - \frac{\alpha}{2}\right) \cdot P}{\left(\Sigma a - \frac{\alpha}{2} + a_{N_2O_4} + a_{N_2O_3}\right) (a_{NO_2} + \alpha + 2a_{N_2O_4} + a_{N_2O_3})^2} \quad (26)$$

Если начальная смесь содержит только окись азота, кислород и азот, то последнее уравнение принимает вид:

$$K_1 = \frac{(a_{NO} - \alpha)^2 \cdot \left(a_{O_2} - \frac{\alpha}{2}\right) \cdot P}{\left(\Sigma a - \frac{\alpha}{2}\right) \cdot \alpha^2} \quad (27)$$

Пользуясь уравнениями (22) — (27), можно определить количества прореагировавших молей NO или NO_2 , т. е. значения α , β или γ . Эти значения зависят от начального состава смеси до реакции, а также от давления и температуры. Последняя определяет числовые значения константы равновесия K_1 , K_2 и K_3 .

Путем подстановки значений α , β и γ в уравнения (18) определяются равновесные парциальные давления. После деления последних на общее давление P и помножения на 100 получается равновесный состав газовой смеси в процентах.

дел 8) Применение выведенных уравнений для определения равновесного состава нитрозных газов

Определим равновесный состав нитрозных газов при атмосферном давлении и различных температурах. В качестве исходного газа возьмем смесь

NO	9%
O ₂	8%
N ₂	83%
	100%

Следовательно, исходя из 100 молей газовой смеси, можно принять:

$$a_{\text{NO}} = 9 \text{ молям}, a_{\text{O}_2} = 8 \text{ молям}, a_{\text{N}_2} = 83 \text{ молям}, a_{\text{NO}_2} = a_{\text{N}_2\text{O}_4} = \\ = a_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0, \Sigma a = 100 \text{ молям.}$$

В этой смеси кислорода находится больше, чем требуется для окисления всей окиси азота до двуокиси, поэтому трехокись азота при равновесии присутствовать не будет.

Пользуясь для температур ниже 150° уравнением (23) и для температур выше 150° уравнением (27), подставляя в эти уравнения количества газов, соответствующие начальному составу, и числовые значения констант K_1 и K_2 (табл. 14 и 17), считая общее давление равным 1 ат и, наконец, решая указанные уравнения, получим α и β . Путем подстановки последних в уравнения (18), найдем равновесный состав нитрозных газов при данных условиях.

Например для температуры 20°, пользуясь уравнением (23), имеем

$$\alpha = a_{\text{NO}} = 9 \text{ молям.}$$

$$K_2 = 0,0986 = \frac{(9 - \alpha)^2 \cdot 2}{(100 - 4,5 - \frac{\beta}{2})^2} \beta,$$

$$\text{откуда } \beta = 4,47 \text{ моля, } \gamma = 0 \text{ и } \Sigma' = 100 - \frac{9}{2} - \frac{4,47}{2} = 93,24 \text{ моля.}$$

Следовательно

$$P_{\text{NO}} 0,000 \text{ ат}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{9 - 4,47}{93,24} = 0,049 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{4,47}{2 \cdot 93,24} = 0,024 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} 0,000 \text{ »}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{8 - 4,5}{93,24} = 0,038 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{83}{93,24} = 0,889 \text{ »}$$

$$P = 1,000 \text{ ат}$$

Состав равновесной смеси (в %):

NO ₂	4,9
N ₂ O ₄	2,4
O ₂	3,8
N ₂	88,9
	100,0

Полученный результат можно проверить, если принять во внимание, что состав равновесной смеси должен соответствовать составу исходной, что можно выразить следующими двумя уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{N}_2}} &= \frac{a_{\text{NO}}}{a_{\text{N}_2}} = \frac{9}{83} = 0,108 \\ \frac{\frac{1}{2}P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + P_{\text{O}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{N}_2}} &= \frac{\frac{1}{2}a_{\text{NO}} + a_{\text{O}_2}}{a_{\text{N}_2}} = \frac{4,5 + 8}{83} = 0,151 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Подставив в эти уравнения найденные равновесные парциальные давления, можно видеть, что уравнения удовлетворяются. Конечно парциальные давления должны кроме того удовлетворять уравнению константы равновесия

$$K_2 = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}.$$

Незначительные расхождения объясняются тем, что парциальные давления вычислены с точностью только до 0,001 ат.

При температурах выше 150°, диссоциация четырехоксида азота полная и начинается диссоциация двуоксида. В этом случае следует применять уравнение (27). Например, для температуры 400°, имеем:

$$K_1 = 0,0811 = \frac{(9 - \alpha)^2 \left(8 - \frac{\alpha}{2}\right)}{\left(100 - \frac{\alpha}{2}\right) \alpha^2},$$

откуда $\alpha = 4,17$ моля.

Далее $\beta = 0$, $\gamma = 0$ и $\Sigma' = 100 - \frac{4,17}{2} = 97,9$ моля.

Следовательно

$$P_{\text{NO}} = \frac{9 - 4,17}{97,9} = 0,049 \text{ ат}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{4,17}{97,9} = 0,043 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} \dots \dots \dots 0,000 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} \dots \dots \dots 0,000 \text{ »}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{8 - \frac{4,17}{2}}{97,9} = 0,060$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{83}{97,9} = 0,848 \text{ »}$$

$P = 1,000 \text{ ат}$

Состав равновесной смеси (в %):

NO	4,9
NO ₂	4,3
O ₂	6,0
N ₂	84,8
	100,0

Для проверки можно воспользоваться прежними уравнениями (28).
В табл. 21 приведены результаты произведенных таким образом расчетов для температур от 0° до 600°. Изменение состава нитрозных газов с температурой представлено на рис 32.

Таблица 21

Состав равновесной смеси NO, NO₂, N₂O₄, O₂ и N₂ при различных температурах

Начальный состав: 9% NO, 8% O₂ и 83% N₂

Общее давление 1 атм

t° C	α	β	Равновесный состав, %					x, %	y, %
			NO	NO ₂	N ₂ O ₄	O ₂	N ₂		
0	9,00	6,65	<0,01	2,6	3,6	3,8	40,0	100,0	73,5
20	9,00	4,47	<0,01	4,9	2,4	3,8	88,9	100,0	49,5
40	9,00	2,24	<0,01	7,2	1,2	3,7	87,9	100,0	23,4
60	9,00	0,86	<0,01	8,5	0,4	3,7	87,4	100,0	8,6
80	9,00	0,31	<0,01	9,1	0,2	3,7	87,0	100,0	4,2
100	9,00	0,116	<0,01	9,3	0,06	3,7	86,9	100,0	1,3
120	9,00	0,047	<0,01	9,4	0,02	3,7	86,9	100,0	0,5
150	8,97	0,015	0,03	9,4	0,01	3,7	86,9	99,7	0,2
200	8,83	0,000	0,18	9,4	<0,01	3,7	86,8	98,1	0,0
250	8,37	0,000	0,66	8,7	<0,01	4,0	86,6	92,9	0,0
300	7,36	0,000	1,7	7,6	<0,01	4,5	86,2	81,7	0,0
350	5,83	0,000	3,3	6,0	<0,01	5,2	85,5	64,5	0,0
400	4,17	0,000	4,9	4,3	<0,01	6,0	84,8	46,7	0,0
450	2,78	0,000	6,3	2,8	<0,01	6,7	84,1	30,8	0,0
500	1,78	0,000	7,3	1,8	<0,01	7,2	83,8	19,8	0,0
600	0,754	0,000	8,3	0,76	<0,01	7,7	83,3	8,4	0,0
700	0,353	0,000	8,7	0,35	<0,01	7,8	83,1	3,9	0,0

Полученные результаты показывают, что четырехокись азота присутствует в значительных количествах только при низких температурах, и ее концентрация при повышении температуры быстро падает. Одновременно при этом увеличивается концентрация двуокиси, которая при температуре около 150° достигает максимума, после чего двуокись также начинает диссоциировать на окись азота и кислород и ее концентрация уменьшается. Окись азота появляется в заметных количествах при температурах выше 150°, и при дальнейшем повышении температуры ее концентрация непрерывно возрастает. При температуре 700° двуокись почти полностью диссоциирует на окись азота и кислород.

В двух последних графах табл. 21 приведены значения x—степени окисления окиси азота и y—степени полимеризации двуокиси азота до четырехокиси. Очевидно, что x и y зависят от парциальных давлений следующим образом:

$$x = \frac{(P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4})100}{P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}} \%$$

$$y = \frac{2P_{N_2O_4} \cdot 100}{P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}} \%$$

Можно видеть, что при 0° двуокись на 73,5% полимеризуется в четырехокись, и что при повышении температуры степень полиме-

ризации быстро уменьшается. Изменение x характеризует диссоциацию двуокиси на окись азота и кислород. При 700° диссоциация двуокиси почти полная, и окись азота может лишь на 3,9% окислиться до двуокиси. Очевидно, что $100 - x$ и $100 - y$ представляют соответствующие степени диссоциации двуокиси и четырехокиси азота.

9) Образование трехокиси азота в стехиометрической смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$.

Пользуясь выведенными уравнениями (24) и (25), можно подсчитать, сколько трехокиси азота образуется в газовой смеси, содержащей NO и NO_2 при различных условиях температуры и давления.

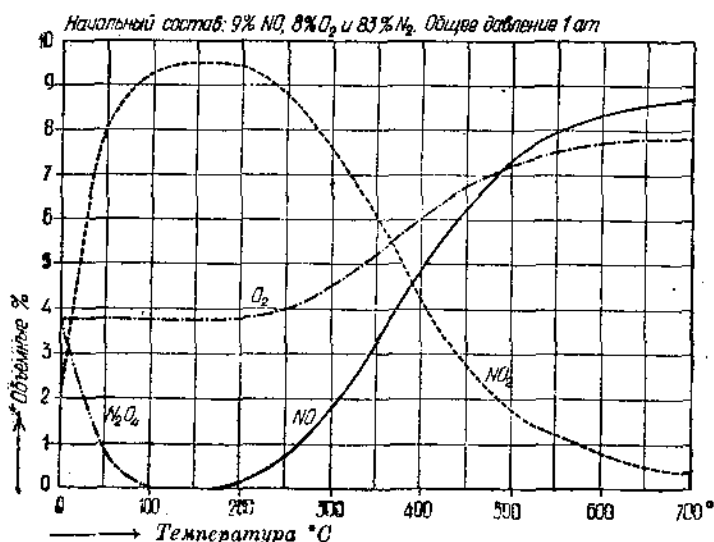


Рис. 32. Состав равновесной смеси NO , NO_2 , N_2O_4 , O_2 и N_2 при различных температурах.

Определим например равновесный состав стехиометрической смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$ при температуре 25° и давлении 1 атм. При этом примем справедливость законов идеальных газов и воспользуемся значениями константы равновесия K_3 Абеля и Произля.

Для стехиометрической смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$ можно принять

$$a_{\text{NO}} = 1 \text{ моль}, a_{\text{NO}_2} = 1 \text{ моль}, a_{\text{N}_2\text{O}_4} = a_{\text{H}_2\text{O}_2} = a_{\text{O}_2} = a_{\text{N}_2} = 0, \quad \Sigma a = 2 \text{ моля}.$$

Пользуясь уравнением (24), получим:

$$K_2 = \frac{(1 - \beta - \gamma)^2 \cdot P}{\left(2 - \frac{\beta}{2} - \gamma\right)^{\frac{3}{2}}} = 0,146 *).$$

$$K_3 = \frac{(1 - \gamma)(1 - \beta - \gamma) \cdot P}{\left(2 - \frac{\beta}{2} - \gamma\right) \gamma} = 1,40.$$

*) Подсчитано по уравнению (10)

Кроме того $\alpha=0$ и общее давление $P = 1 \text{ атм.}$

Решая последние уравнения совместно, получим

$$\beta = 0,622 \text{ моля, } \gamma = 0,108 \text{ моля и } \Sigma' = 2 - \frac{0,622}{2} - 0,108 = 1,581 \text{ моля.}$$

Следовательно

$$P_{\text{NO}} = \frac{1 - 0,108}{1,581} = 0,564 \text{ ат}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{1 - 0,622 - 0,108}{1,581} = 0,171 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,622}{2 \cdot 1,581} = 0,197 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{0,108}{1,581} = 0,068 \text{ »}$$

$$P = 1,000 \text{ ат}$$

Состав равновесной смеси (в %):

NO	56,4
NO ₂	17,1
N ₂ O ₄	19,7
N ₂ O ₃	6,8

Для проверки можно определить, соответствует ли найденный равновесный состав исходной смеси. Это условие определяется уравнением

$$2P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}}.$$

Степень ассоциации окиси и двуокиси азота в трехокись*) равна в данном случае γ

$$\gamma = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{NO}}} = \frac{6,8}{6,8 + 56,4} = 0,108, \text{ или } 10,8\%.$$

В табл. 22 приведены вычисленные Абелем и Пройзлем степени ассоциации NO и NO₂ в стехиометрической смеси для температур от 0 до 100° и давлений, при которых четырехокись азота не конденсируется. Из этой таблицы можно видеть, что трехокись азота присутствует в смеси NO + NO₂ в довольно значительных количествах. Поэтому отношение нитрозных газов к щелочам и к концентрированной серной кислоте становится вполне понятным, тем более что скорость установления равновесия NO + NO₂ $\rightleftharpoons$ N₂O₃ очень велика.

10) Методы расчета скорости окисления окиси азота

Пользуясь приведенными выше числовыми значениями константы скорости, можно определить время, необходимое для окисления окиси азота до определенной степени при данных условиях концентрации, температуры и давления, или наоборот, при данном времени реакции и известных условиях, определить степень окисления. Для таких расчетов необходимо проинтегрировать дифференциальное уравнение скорости реакции. Рассмотрим метод расчета для температур до 250°, когда реакции окисления NO протекает необратимо и можно пренебречь диссоциацией NO₂.

*) Или число молей N₂O₃, образующихся из 1 моля NO.

Таблица 22

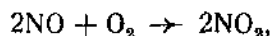
Образование N_2O_3 в стехиометрической смеси $NO + NO_2$
(Абель и Пройзль)

Общее давление атм	Степень ассоциации NO и NO_2 с образованием N_2O_3 , в %			
	0° C	25° C	50° C	100° C
0,01	1,2	0,35	0,1	0,03
0,05	3,6	1,40	0,5	0,10
0,1	5,5	2,4	0,9	0,15
0,2	8,0	4,0	1,7	0,25
0,4	11,3	6,3	3,0	0,50
0,8	15,6	9,3	5,0	1,0
1,0		10,5	5,8	1,2
1,5		13,0	7,6	1,8
2,0		15,0	9,1	2,4
2,5		16,5	10,4	2,9
4			13,5	4,3
6			16,5	5,9
8			19,0	7,3
10				8,6
20				13,5
30				16,9
40				20,0
50				21,9

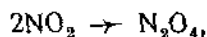
Скорость реакции определим попрежнему уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^2(b - x). \quad (29)$$

Здесь k , a и b являются постоянными, а x и τ — переменными. В этом уравнении не учитывается влияние на концентрации окиси азота и кислорода уменьшения числа молекул по мере протекания реакции. Поэтому уравнение является точным в том случае, если процесс производится при постоянном объеме. Если реакция осуществляется при постоянном давлении, то вследствие сокращения числа молекул, как при реакции окисления



так и при параллельно протекающей реакции образования четырех-окиси азота



имеет место уменьшение объема и следовательно некоторое увеличение концентраций реагирующих газов. В промышленных условиях в настоящее время приходится иметь дело с нитрозными газами, сильно разбавленными азотом, и поэтому изменение объема при протекании реакций очень незначительно влияет на концентрации, благодаря чему изменением объема при расчетах можно пренебречь, тем более что происходящая от этого ошибка направлена в сторону увеличения времени окисления, и следовательно расчет производится с запасом.

Интегрируем уравнение (29) в пределах от $\tau=0$ и $x=0$ до τ и x :

$$k d\tau = \frac{dx}{(a-x)^2(b-x)}$$

$$k\tau = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2(b-x)} = \frac{1}{(b-a)^2} \int_0^x \frac{dx}{b-x} + \frac{1}{b-a} \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} -$$

$$- \frac{1}{(b-a)^2} \int_0^x \frac{dx}{a-x} = -\frac{1}{(b-a)^2} \ln \frac{b-x}{b} + \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) +$$

$$+ \frac{1}{(b-a)^2} \ln \frac{a-x}{a} = \frac{1}{(b-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)x}{(a-x)a} + \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right\}.$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим

$$k\tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)x}{(a-x)a} + 2,303 \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right\}. \quad (30)$$

Из этого уравнения видно, что время окисления обратно пропорционально квадрату концентраций NO и O_2 , а так как концентрации, выраженные числом *моль/л*, прямо пропорциональны давлению, то следовательно время обратно пропорционально квадрату давления.

Уравнением (30) можно пользоваться для определения x или τ . Положим например, что газовая смесь, содержащая 9% NO и 8% O_2 , находится при температуре 30° и атмосферном давлении в течение 10 сек., и определим x —уменьшение концентрации кислорода за это время.

Имеем

$$a = \frac{9}{2} = 4,5, \quad b = 8 \quad \text{и} \quad \tau = 10.$$

Из табл. 15 берем числовое значение k для 30° , которое пересчитываем на объемные проценты, и время в секундах ($P=1$)

$$k\% = \frac{k_e}{60(100RT)^2} = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60(100 \cdot 0,0821 \cdot 303)^2} = 0,00429.$$

Следовательно

$$0,00429 \cdot 10 = \frac{1}{(8-4,5)^2} \left\{ \frac{(8-4,5)x}{(4,5-x)4,5} + 2,303 \log \frac{(4,5-x)8}{(8-x)4,5} \right\}$$

или после упрощения:

$$\frac{0,778x}{4,5-x} + 2,303 \log \frac{1,777(4,5-x)}{8-x} = 0,525.$$

Это уравнение проще всего решить путем последовательных подстановок значений x . Таким образом получим $x = 2,50$.

Состав газовой смеси после протекания реакции:

NO	$9 - 2 \cdot 2,50 = 4,00$	4,1%
NO_2	$2 \cdot 2,50 = 5,00$	5,1%
O_2	$8 - 2,50 = 5,50$	5,6%
N_2	83,50	85,2%
	97,50	100,0%

Степень окисления окиси азота

$$\alpha = \frac{2 \cdot 2,50}{9} = 0,556, \quad \text{или} \quad 55,6\%.$$

Можно преобразовать уравнение (30) для непосредственного расчета степени окисления. Очевидно, что

$$\alpha = \frac{x}{a}.$$

Следовательно

$$k\tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)x}{a(1-x)} + 2,303 \log \frac{1-x}{1-\frac{a}{b}x} \right\}. \quad (31)$$

Из этого уравнения следует, что если $k_{\%} = 0,00429$, $\tau = 10$, $a = 4$, 5 и $b = 8$, то $\alpha = 0,556$.

Наконец можно не делить концентрацию окиси азота пополам, а вести расчет для действительной ее концентрации. В этом случае, обозначив начальные концентрации NO и O₂ через C_{NO} и C_{O₂} и концентрацию NO во время τ через C_{NO}, получим

$$a = \frac{C_{NO}}{2}, \quad b = C_{O_2}$$

$$x = \frac{C_{NO} - C_{NO}}{2}.$$

Следовательно

$$\frac{k}{2} \tau = \frac{2}{2C_{O_2} - C_{NO}} \left(\frac{1}{C_{NO}} - \frac{1}{C_{NO}} \right) - \frac{4,606}{(2C_{O_2} - C_{NO})^2} \log \frac{(2C_{O_2} - C_{NO} + C_{NO})C_{NO}}{2C_{O_2} \cdot C_{NO}} \quad (32)$$

Из этого уравнения также следует, что C_{NO} = 4,0 при $k_{\%} = 0,00429$, $\tau = 10$, C_{NO} = 9, C_{O₂} = 8.

Уравнениями (30)–(32) можно пользоваться при расчетах скорости окисления окиси азота.

11) Расчет скорости окисления окиси азота при избытке кислорода

Если в газовой смеси концентрация окиси азота невелика и имеется большой избыток кислорода, то формулы сильно упрощаются. Действительно, в этом случае концентрацию кислорода можно считать постоянной и выразить скорость реакции уравнением второго порядка.

$$\frac{dx}{d\tau} = kb(a-x)^2. \quad (33)$$

Интегрируем это уравнение в пределах от $\tau = 0$ и $x = 0$ до τ и x :

$$k b d\tau = \frac{dx}{(a-x)^2},$$

$$k\tau = \frac{x}{ab(a-x)}. \quad (34)$$

Или, беря в качестве переменного степень окисления

$$\alpha = \frac{x}{a},$$

$$k\tau = \frac{x}{ab(1-x)}. \quad (35)$$

Положим например, что газовая смесь содержит 0,5% NO и 5% O₂ и находится при температуре 30° и атмосферном давлении в течение

100 сек. За это время концентрация окиси азота уменьшится на [уравнение (34)]:

$$x = \frac{k_{\%} \tau a^{2b}}{1 + k_{\%} \tau a b} = \frac{0,00429 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 0,25^2}{1 + 0,00429 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 0,25} = 0,087\%.$$

Следовательно окись азота окислится на

$$\alpha = \frac{x}{a} = \frac{0,087}{0,25} = 0,349, \text{ или на } 34,9\%,$$

что следует также непосредственно из уравнения (35):

$$\alpha = \frac{k_{\%} \tau a b}{1 + k_{\%} \tau a b} = \frac{0,00429 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 0,25}{1 + 0,00429 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 0,25} = 0,349.$$

Применяя к рассматриваемому случаю точное уравнение (31), можно видеть, что для того чтобы окись азота окислилась на 34,9%, требуется

$$\tau = \frac{1}{(5-0,25)^2 \cdot 0,00429} \left\{ \frac{(5-0,25) \cdot 0,349}{0,25 \cdot 0,651} + 2,303 \log \frac{0,651}{1 - \frac{0,25 \cdot 0,349}{5}} \right\} = 101 \text{ сек.}$$

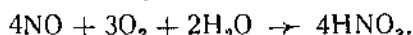
Таким образом при избытке кислорода приближенные уравнения (34) и (35) являются достаточно точными. Для рассмотренного выше случая окисления нитрозного газа с 9% NO и 8% O₂ они дают более значительное расхождение: время для окисления NO на 55,6% по уравнению (35) равно

$$\tau = \frac{\alpha}{k a b (1 - \alpha)} = \frac{0,556}{0,00429 \cdot 8 \cdot 4,5 \cdot 0,444} = 8,1 \text{ сек.}$$

вместо 10 сек.

12) Влияние концентрации окиси азота на скорость ее окисления

С уменьшением концентрации окиси азота в газовой смеси скорость ее окисления быстро падает. При абсорбции нитрозных газов с получением азотной кислоты, по мере хода поглощения и уменьшения концентраций кислорода и окиси азота для окисления последней требуется все больше времени. Положим, что в поступающем на абсорбцию газе содержится 9% NO и 8% O₂. В дальнейшем, по мере образования азотной кислоты, концентрации окиси азота и кислорода уменьшаются, причем на каждый исчезающий объем окиси азота поглощается $\frac{3}{4}$ объема кислорода соответственно реакции



Исходя из этого, можно вычислить состав газовой смеси при различных степенях поглощения окиси азота и кислорода. Например, если окиси азота в газовой смеси осталось 7%, то кислорода должно быть 6,6%. Таким образом получим:

		NO, %	O ₂ , %
Начальный состав		9,0	8,0
Частичное поглощение		7,0	6,6
»	»	5,0	5,1
»	»	4,0	4,4
»	»	3,0	3,7
»	»	2,0	2,9
»	»	1,0	2,2
»	»	0,0	1,5

Пользуясь уравнением (31), можно определить время, требующееся для окисления окиси азота при данных концентрациях. На рис. 33 приведены результаты таких подсчетов для температуры 30° , концентраций NO от 9 до 1% и соответствующих концентраций O_2 .

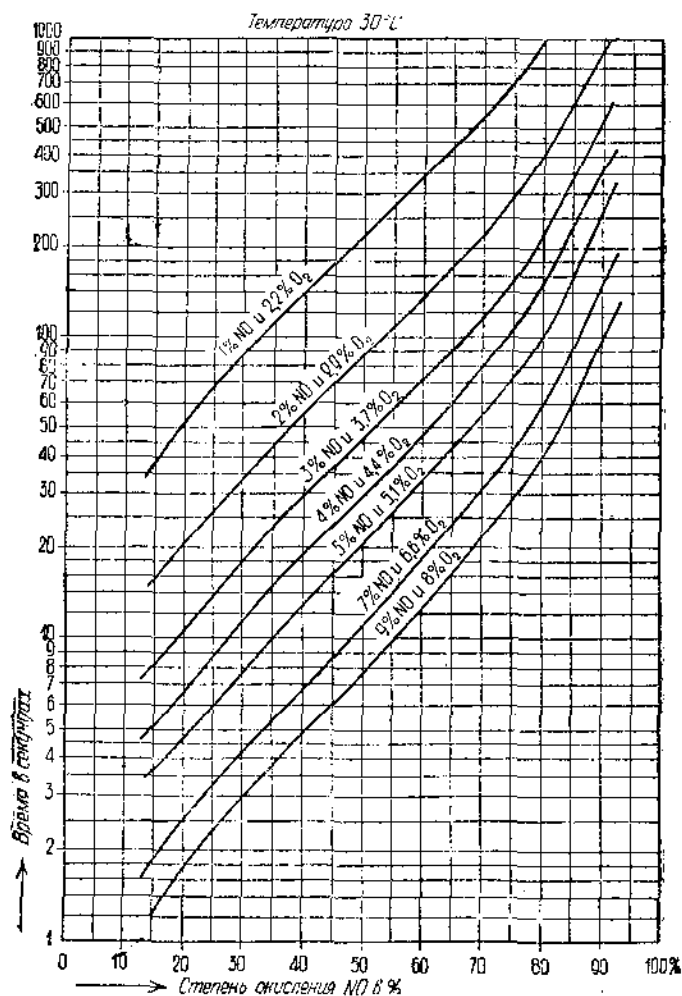


Рис. 33. Время для окисления окиси азота при различных начальных концентрациях.

При помощи этой диаграммы можно находить время, необходимое для окисления до любой степени окиси азота при данной начальной концентрации. Например для окисления окиси азота на 90% в газовой смеси, содержащей 9% NO и 8% O_2 , требуется 99 секунд при температуре $30^{\circ} C$.

Для нахождения времени окисления при других температурах следует принять во внимание, что при данных начальных и конечных концентрациях NO и O_2 время окисления обратно пропорционально

константе скорости. Например, если при температуре 60° окисляется на 90% окись азота в смеси, содержащей 9% NO и 8% O_2 , то для этого необходимо

$$\frac{99 \cdot k_{\%}^{30^\circ}}{k_{\%}^{60^\circ}} = 99 \cdot \frac{1,59}{1,31} \cdot \left(\frac{333}{303} \right)^2 = 145 \text{ сек.}$$

13) Расчет скорости окисления эквивалентной смеси окиси азота и кислорода

Если окись азота и кислорода присутствуют в эквивалентном соотношении, то выведенными выше уравнениями (30)—(32) нельзя пользоваться. В этом случае $a = b$, и скорость реакции определяется уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)^2. \quad (36)$$

После интегрирования получим

$$k\tau = \int_0^x \frac{dx}{(a - x)^2} = \frac{1}{2(a - x)^2} - \frac{1}{2a^2}. \quad (37)$$

Например после окисления на 50% окиси азота в смеси, содержащей 10% NO и 5% O_2 , при температуре 30° и атмосферном давлении, требуется

$$\tau = 0,00429 \cdot 2 \left[\frac{1}{(5 - 2,5)^2} - \frac{1}{5^2} \right] = 6,5 \text{ сек.}$$

14) Графический метод Тодда для расчета скорости окисления окиси азота

Расчет скорости окисления NO можно сильно упростить, если пользоваться графическим методом Тодда*). Обозначим через $p = \frac{b}{a}$ отношение концентраций кислорода и окиси азота**) в исходной смеси и через $\alpha = \frac{x}{a}$ — попрежнему степень окисления NO . Тогда из уравнения скорости реакции (29) получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = ka^2(p - \alpha)(1 - \alpha)^2, \quad (38)$$

или

$$\begin{aligned} ka^2\tau &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^2(p - \alpha)} = \frac{1}{p - 1} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^2} - \\ &- \frac{1}{(p - 1)^2} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} + \frac{1}{(p - 1)^2} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{p - \alpha} = \\ &= \frac{\alpha}{(p - 1)(1 - \alpha)} + \frac{1}{(p - 1)^2} \ln \frac{p(1 - \alpha)}{p - \alpha}. \end{aligned}$$

Следовательно

$$ka^2\tau = \frac{\alpha}{(p - 1)(1 - \alpha)} + \frac{2,303}{(p - 1)^2} \log \frac{p(1 - \alpha)}{p - \alpha}. \quad (39)$$

*) См. также Г. Кертис, Связанный азот, перев. стр. 318 и сл. (1934).

**) Концентрация окиси азота разделена на 2.

Величина $ka^2\tau$ зависит только от p —начального отношения O_2 к NO , и α —степени окисления NO . Поэтому можно заранее вычислить $ka^2\tau$ для различных p и α . Таким образом построены кривые, представленные на рис. 34.

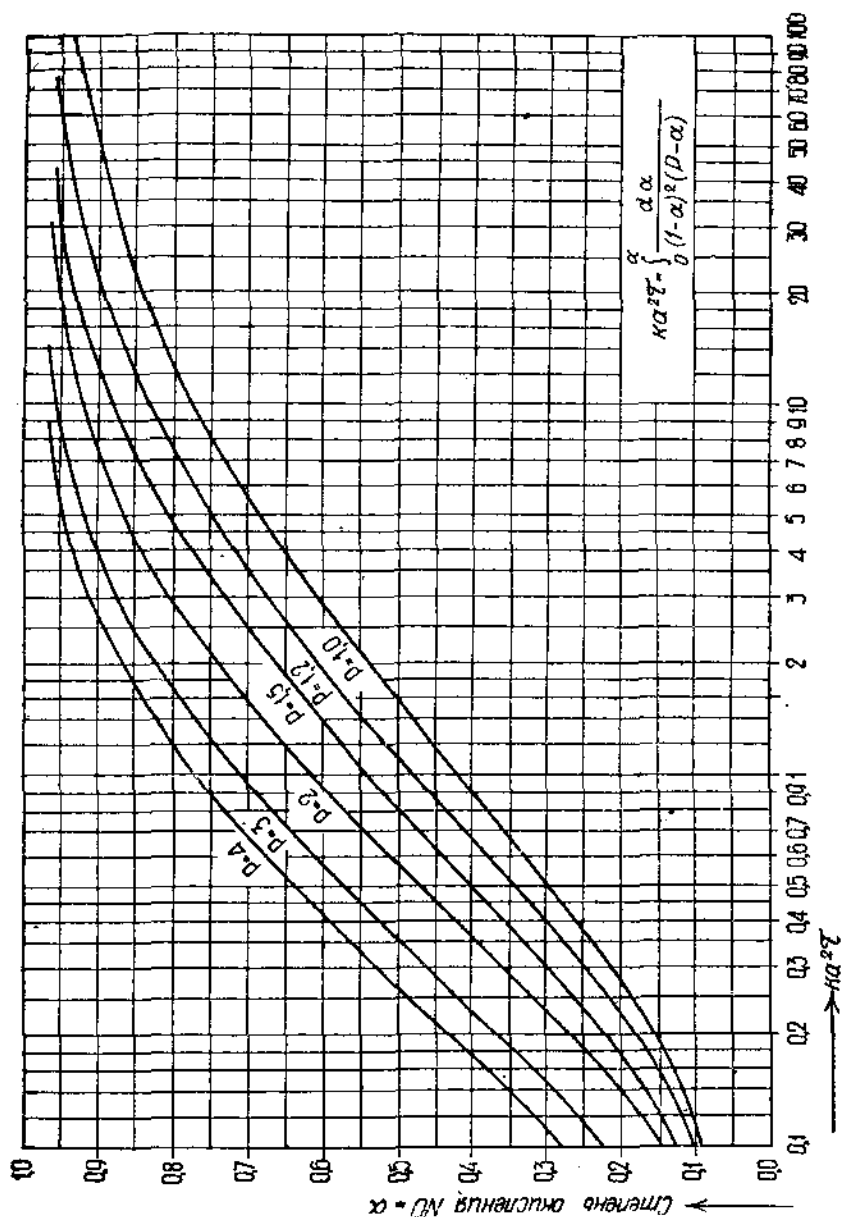


Рис. 34. Скорость реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Пользуясь этой диаграммой, можно рассчитывать процесс окисления окиси азота, т. е. определять время или степень окисления окиси азота. Найдем например время, требующееся для окисления оки-

си азота на 70%, если содержание ее в исходном газе равно 7%, содержание кислорода 6,6%, температура равна 30° и давление равно 1 атм. Имеем

$$a = \frac{7}{2} = 3,5, \quad b = 6,6, \quad \alpha = 0,7$$

$$\text{и } k_{\%} = 0,00429,$$

откуда

$$p = \frac{b}{a} = \frac{6,6}{3,5} = 1,9.$$

По диаграмме находим, что при $\alpha = 0,7$ и $P = 1,9$, $ka^2\tau = 1,72$.

Следовательно

$$\tau = \frac{1,72}{k_{\%} a^2} = \frac{1,72}{0,00429 \cdot 3,5^2} = 33 \text{ сек.}$$

15) Номограмма Бескова для расчета скорости окисления окиси азота

Применяя номограмму, предложенную Бесковым*), можно совершенно избежать вычислений при определении скорости окисления окиси азота. Эта номограмма даст зависимость между начальными концентрациями окиси азота и кислорода, степенью окисления окиси азота, константой скорости и временем реакции. Концентрации на номограмме определяются числом молей в литре. Так как обычно концентрации даются в объемных процентах, то для перехода от последних к моль/л составлена отдельная номограмма, представленная на рис. 35.

При пользовании этой номограммой надо найти на шкале $v\%$ значение процентного содержания окиси азота или кислорода в газе, а на шкале $t^\circ\text{C}$ его температуру. Соединив полученные точки прямой линией, про-

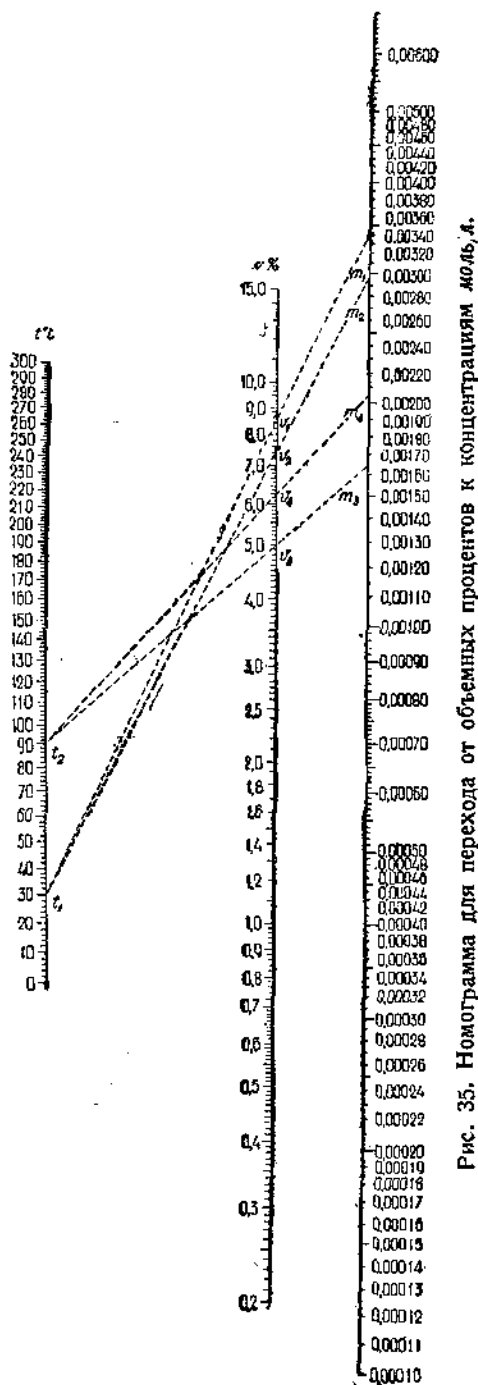


Рис. 35. Номограмма для перехода от объемных процентов к концентрациям моль/л.

*) «Химстрой», № 2, 67 (1934).

должить ее до пересечения со шкалой t , на которой находится значение концентрации в моль/л .

Номограмма для определения скорости окисления окиси азота приведена на рис. 36.

Эта номограмма соответствует уравнению (31) и при пользовании ею надо концентрацию окиси азота делить пополам.

В согласии с этим следует применять и числовое значение константы скорости*). На номограмме нанесены числовые значения константы скорости, соответствующие секундам, поэтому для их нахождения следует значения, взятые из табл. 15 или диаграммы рис. 25, разделить на 60.

После того как начальные концентрации окиси азота и кислорода a и b выражены через моль/л и найдена константа скорости, можно при помощи номограммы рис. 36 определить время для окисления окиси азота до данной степени, или наоборот, при известном времени реакции найти степень окисления.

В первом случае, для нахождения времени окисления окиси азота, надо соединить прямой точки a и b , соответствующие начальным концентрациям окиси азота и кислорода на шкалах I и II и продолжить прямую до пересечения ее со шкалой III. Из полученной точки надо провести горизонтальную линию до пересечения с наклонной прямой, соответствующей данной степени окисления, после чего спуститься вертикально на линию c . Далее следует соединить двумя взаимно пересекающимися под прямым углом линиями точки, соответствующие константе скорости на шкале IV, начальной концентрации окиси азота a на шкале III, и найденную точку на нижней линии c . При этом на верхней шкале времени V отложится время окисления.

Во втором случае, для нахождения степени окисления окиси азота, надо соединить попрежнему точки a и b на шкалах I и II и продолжить прямую до пересечения ее со шкалой III. Затем следует соединить взаимно перпендикулярно пересекающимися линиями точки, соответствующие константе скорости на шкале IV, начальной концентрации окиси азота a на шкале III и времени на шкале V. При этом на нижней линии c отложится точка, из которой надо подниматься вертикально до пересечения с горизонтальной линией, проведенной из найденной ранее точки на шкале III. Полученная точка пересечения даст степень окисления окиси азота.

16) Применение номограммы Бескова

Пример 1. Газ с содержанием 8,5% NO и 7,3% O_2 имеет температуру 30° С. Сколько требуется времени для окисления на 80% окиси азота?

По номограмме рис. 36 на шкале t° находим точку, соответствующую 30° (точка t_1 на рис. 35), а на шкале $v\%$ — точки, соответствующие 8,5% и 7,3% (точки v_1 и v_2). Соединяем точку t_1 с точками v_1 и v_2 прямыми, которые продолжаем до пересечения их со шкалой m . На последней отложились точки m_1 и m_2 , соответствующие значениям 0,00342 и 0,00294.

*) Бесков ошибочно применяет вдвое меньшие значения константы скорости и получает вследствие этого время реакции вдвое больше истинного.

Следовательно концентрация NO в газе равна 0,00342 моль/л и $O_2 = 0,00294$ моль/л, т. е. $a = \frac{0,00342}{2} = 0,00171$ и $b = 0,00294$.

Из табл. 15 берем числовое значение константы скорости, которое пересчитываем для времени в секундах

$$k_1 = \frac{1590000}{60} = 26500 \text{ моль/л в сек.}$$

По номограмме рис. 36 на шкале II находим точку a_1 , соответствующую значению 0,00171, и на шкале I—точку b_1 , соответствующую значению 0,00294. Соединяем их прямой линией до пересечения со шкалой III. На последней отложилась точка a' , от которой проводим горизонтальную линию до пересечения с наклонной прямой, соответствующей данной степени окисления $\alpha_1 = 0,8$, после чего спускаемся вертикально на линию c , где откладывается точка c_1 . Далее на шкале III снова находим значение 0,00171 (точка a_3), на шкале IV—значение константы скорости $k_1 = 26500$, и взаимно пересекающимися перпендикулярами соединяем точки a_3 , k_1 и c_1 .

Это удобнее всего сделать, если начертить на кальке две перпендикулярных линий и пользоваться ими все время. При таком соединении на шкале V откладывается точка $\tau_1 = 47$ сек., соответствующая искомому времени окисления.

Пример 2. Газ с содержанием 5,0% NO и 6,2% O_2 имеет температуру 90° С. До какой степени успеет окислиться в нем окись азота за 80 сек.?

Соединяем точку $t_2 = 90^\circ$ (номограмма рис. 35) с точками $v_3 = 5,0\%$ и $v_4 = 6,2\%$ прямыми линиями до пересечения их с линией m . На последней отложились точки m_3 и m_4 со значениями 0,00168 и 0,00208. Следовательно

$$a = \frac{0,00168}{2} = 0,00084 \text{ и } b = 0,00208.$$

Константа скорости для 90° равна

$$k_2 = \frac{1120000}{60} = 18700 \text{ моль/л в сек.}$$

По номограмме рис. 36 соединяем точки $a_2 = 0,00084$ и $b_2 = 0,00208$ прямой линией и находим точку a'' на шкале III. Далее на этой же шкале находим точку a_4 , соответствующую значению 0,00084, на шкале IV—точку $k_2 = 18700$, на шкале V—точку τ_2 , соответствующую данному времени реакции—80 сек., и соединяем эти три точки взаимно пересекающимися перпендикулярами. При этом на нижней горизонтальной линии c откладывается точка c_2 , из которой проводим вертикальную линию до пересечения в точке α_2 с горизонтальной линией, проведенной из найденной ранее точки a'' на шкале III. Найденная таким образом точка α_2 соответствует искомой степени окисления 0,66, или 66%.

17) Изменение скорости окисления окиси азота при разбавлении нитрозных газов воздухом

Скорость окисления окиси азота пропорциональна квадрату ее концентрации и первой степени концентрации кислорода. Поэтому при разбавлении нитрозных газов воздухом скорость реакции стремится

увеличиться—вследствие возрастания концентрации кислорода, и одновременно уменьшиться—вследствие уменьшения концентрации окиси азота благодаря разбавлению. При определенной степени разбавления скорость достигает максимального значения. Концентрацию кислорода, при которой скорость окисления окиси азота является максимальной, можно определить следующим образом по Тэйлору и Чильтону (G. Taylor, T. Chilton)*).

Выразим зависимость скорости реакции z от концентраций окиси азота и кислорода

$$z = ka^2b. \quad (40)$$

Примем первоначальный объем газа за единицу и концентрации окиси азота и кислорода a и b будем считать в долях единицы. Объем добавляемого воздуха, содержащего 20,8% O_2 , обозначим через y . Тогда концентрация окиси азота после разбавления будет равна $\frac{a}{1+y}$ и концентрация кислорода $\frac{b+0,208y}{1+y}$. Скорость реакции в газовой смеси, разбавленной воздухом, определится уравнением

$$z = k \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \left(\frac{b+0,208y}{1+y} \right). \quad (41)$$

Для того чтобы установить, при каком разбавлении скорость реакции z является максимальной, надо приравнять нулю производную $\frac{dz}{dy}$. Таким образом получим

$$\frac{dz}{dy} = -k \cdot \frac{b+0,208y}{1+y} \cdot \frac{2a^2}{(1+y)^3} + k \frac{a^2}{(1+y)^2} \cdot \frac{0,208(1+y) - (b+0,208y)}{(1+y)^2} = 0$$

или, после сокращений **)

$$y = 0,500 - 7,21b. \quad (42)$$

Если $y=0$, т. е. если нитрозные газы не разбавлены воздухом, то $b=0,069$. Это означает, что когда концентрация кислорода в газе равна 6,9%, то окисление окиси азота происходит с наибольшей скоростью, независимо от ее концентрации и температуры. Из уравнения (42) следует также, что при любом данном содержании кислорода в исходном газе b для получения максимальной скорости окисления NO необходимо прибавить столько воздуха y , чтобы содержание кислорода в смеси составляло 6,9%. При большем или меньшем разбавлении скорость реакции меньше. Если в исходном газе кислорода содержится больше 6,9% то y по уравнению (42) получается отрицательным, что означает, что для получения максимальной скорости окисления окиси азота надо отнять столько воздуха, чтобы содержание кислорода понизилось до 6,9%.

Все сделанные выводы справедливы, когда нитрозные газы разбавляются воздухом. Если вместо воздуха нитрозные газы разбавляются чистым кислородом, то зависимость между y и b при максимальной скорости реакции определится уравнением

$$y = 0,500 - 1,50b. \quad (42a)$$

*) См. И. Либинсон, «Журн. хим. пром.», № 10, 71 (1932).

**) $y > -1$.

Следовательно в этом случае скорость реакции становится максимальной, когда $b = 0,333$, или когда в газовой смеси содержится 33,3% O_2 .

18) Изменение реакционного объема при разбавлении нитрозных газов воздухом

При разбавлении нитрозных газов воздухом, когда содержание кислорода достигает 6,9%, процесс окисления окиси азота происходит с наибольшей скоростью. Однако это не означает, что при максимальной скорости реакции требуется минимальный реакционный объем для окисления окиси азота. Действительно, при разбавлении объем газовой смеси увеличивается, и для обеспечения определенного времени реакции реакционный объем необходимо увеличивать с разбавлением. При определенной степени разбавления требуется минимальный реакционный объем. Концентрация кислорода, при которой требуется минимальный реакционный объем для окисления окиси азота, определяется по Либинсону *) следующим образом.

Реакционный объем V должен быть прямо пропорционален объему пропускаемого газа w и обратно пропорционален скорости реакции z , т. е.

$$V = F \cdot \frac{w}{z}, \quad (43)$$

где F — коэффициент пропорциональности.

Обозначим через y' объем воздуха, прибавляемого к 1 объему исходного газа. Тогда

$$w = 1 + y'$$

$$z = k \left(\frac{a}{1 + y'} \right)^2 \left(\frac{b + 0,208 y'}{1 + y'} \right).$$

После подстановки этих выражений для w и z в уравнение (43) получим

$$V = \frac{F(1 + y')}{k \left(\frac{a}{1 + y'} \right)^2 \left(\frac{b + 0,208 y'}{1 + y'} \right)} = \frac{F}{ka^2} \cdot \frac{(1 + y')^3}{(b + 0,208 y')}. \quad (44)$$

Для определения степени разбавления, при которой требуется минимальный реакционный объем V , приравняем нулю производную $\frac{dV}{dy'}$

$$\frac{dV}{dy'} = \frac{F}{ka^2} \cdot \frac{4(b + 0,208 y')(1 + y')^3 - 0,208(1 + y')^4}{(b + 0,208 y')^2} = 0$$

или, после сокращений **):

$$y' = 0,333 - 6,41 b. \quad (45)$$

Если нитрозные газы не разбавлены воздухом, то $y' = 0$ и $b = 0,052$. Следовательно, когда концентрация кислорода в газе равна 5,2%, то для окисления окиси азота требуется минимальный реакционный объем, независимо от ее концентрации и температуры. Из уравнения (45) следует также, что при любом данном содержании кисло-

*) «Журн. хим. пром.», № 10, 72 (1932).

**) $y' > -1$ и $y' > -\frac{b}{0,208}$.

рода в исходном газе b , для того чтобы произвести окисление окиси азота в минимальном реакционном объеме, следует прибавить столько воздуха y' , чтобы содержание кислорода в смеси составило 5,2%. При большем или меньшем разбавлении необходимый реакционный объем увеличивается. Если в исходном газе кислорода содержится больше 5,2%, то $y' < 0$, и для того чтобы произвести окисление NO в наименьшем реакционном объеме, надо отнять столько воздуха, чтобы содержание кислорода понизилось до 5,2%.

В табл. 23 приведены числовые значения y и y' , вычисленные по уравнениям (42) и (45) для различных содержаний кислорода в исходном газе b .

Если принять объем газа при содержании кислорода 5,2%, за единицу, то после получения газа с другим содержанием кислорода путем разбавления воздухом*) объем будет равен $u = \frac{1}{w} = \frac{1}{1+y'}$. В табл. 23 приведены вычисленные таким образом значения u для различных концентраций кислорода.

Если принять минимальный реакционный объем при содержании 5,2% O_2 равным единице, то реакционный объем V , необходимый при других содержаниях O_2 , будет прямо пропорционален объему газа u и обратно пропорционален скорости реакции z . Последняя пропорциональна квадрату концентрации окиси азота и первой степени концентрации кислорода. При увеличении (или уменьшении) объема газа в u раз концентрация окиси азота уменьшится (или увеличится) в u раз. Концентрация кислорода изменится в отношении $\frac{b}{5,2}$. Следовательно реакционный объем, необходимый при содержании в газе кислорода b , будет равен

$$V = \frac{5,2 \cdot u^2}{b}. \quad (46)$$

Числовые значения реакционного объема, подсчитанные по этому уравнению для различных концентраций кислорода, приведены также в табл. 23.

Наконец можно следующим образом подсчитать изменение скорости реакции при разбавлении нитрозных газов воздухом. Примем максимальную скорость реакции при содержании 6,9% O_2 равной единице. От изменения концентрации кислорода при разбавлении воздухом скорость реакции изменится в отношении $\frac{b}{6,9}$ и от изменения концентрации окиси азота—в отношении $\left(\frac{1,122}{u}\right)^2$. Следовательно скорость реакции будет равна

$$z = \frac{b}{6,9} \cdot \left(\frac{1,122}{u}\right)^2. \quad (47)$$

В табл. 23 приведены подсчитанные таким образом значения z . На рис. 37 представлено изменение объема газа, реакционного объема и скорости реакции при разбавлении нитрозных газов воздухом.

При практическом осуществлении процесса важным является не достижение максимальной скорости реакции, а ее проведение в мини-

*) Или путем отнятия воздуха.

Таблица 23

Изменение необходимого реакционного объема и скорости окисления окиси азота при разбавлении нитрозных газов воздухом

1	2	3	4	5	6	6,9	8	9	10	11
Содержание O_2 в исходном газе в % 100 б					5,2	6,9	8	9	10	11
Количество прибавляемого воздуха для получения максимальной скорости окисления NO у	0,428	0,356	0,284	0,172	0,140	0,125	0,068	0,000	-0,149	-0,293
Количество прибавляемого воздуха для окисления NO в минимальном реакционном объеме у'	0,269	0,205	0,141	0,077	0,013	0,000	-0,051	-0,109	-0,244	-0,372
Объем газа . . . $\mu = \frac{1}{1+y'}$	0,789	0,830	0,877	0,929	0,988	1,000	1,053	1,122	1,217	1,445
Реакционный объем . . . V	2,55	1,49	1,17	1,04	1,004	1,00	1,01	1,06	1,17	1,57
Скорость реакции z	0,293	0,529	0,713	0,848	0,933	0,950	0,984	0,939	0,877	0,794

мальном объеме. Поэтому наиболее выгодной концентрацией кислорода является 5,2%.

В промышленных условиях, помимо реакционного объема, большое значение имеет также расход энергии на продвижение газов. Поэтому, согласно Либинсону, экономически оказывается нецелесообразным разбавлять нитрозные газы воздухом до содержания 5,2% O_2 , и наиболее выгодная степень разбавления различна для различных систем. При работе под атмосферным давлением оптимум лежит около

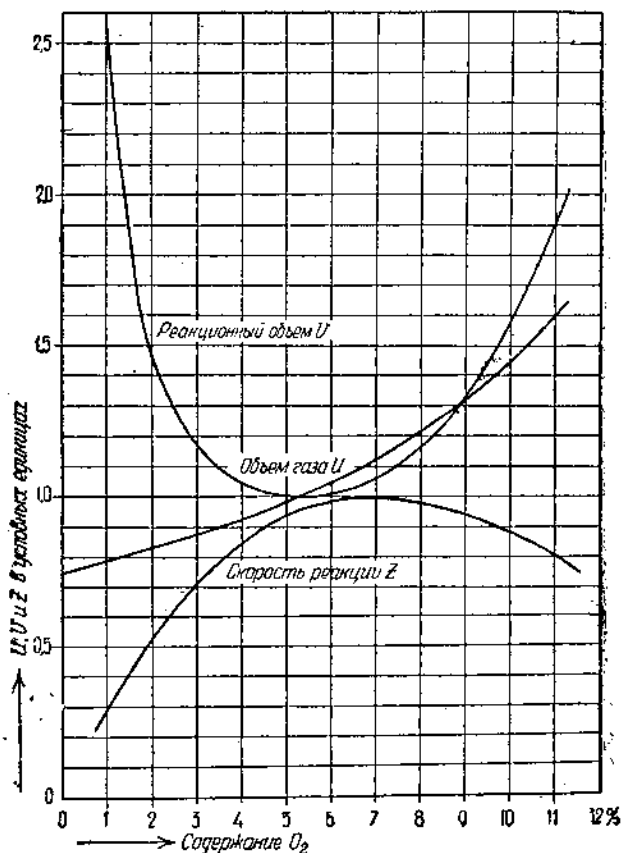


Рис. 37. Изменение объема газа, реакционного объема и скорости реакции при разбавлении нитрозных газов воздухом.

3% O_2 , а в случае применения повышенного давления, когда расход энергии весьма значителен, время же, необходимое для окисления NO в NO_2 , очень мало, оптимум снижается до 1,5—2% O_2 .

Если вместо воздуха нитрозные газы разбавлять чистым кислородом, то для окисления окиси азота потребуется минимальный реакционный объем при содержании в газовой смеси 25% O_2 .

ЛИТЕРАТУРА

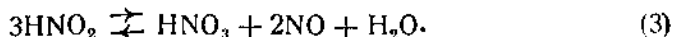
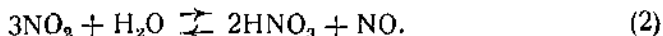
1. Д. Эпштейн. Синтетическая азотная кислота, 1933.
2. Г. Кертис. Связанный азот, перев. 1934.
3. Г. Вебб, Окислы азота, поглощение их и переработка, 1931.
4. И. Либинсон, Теория получения азотной кислоты из окислов азота и ее приложение для интенсификации процесса, «Журн. хим. пром.», № 10, 67 (1932).
5. Д. Фаузер, Производство концентрированной азотной кислоты окислением аммиака под давлением, «Журн. хим. пром.», № 15, 806 (1928).
6. С. Бесков, Графический расчет скорости окисления окиси азота, «Химстрой», № 2, 67 (1934).
7. Л. Берль, К вопросу об окислении окиси азота, «Журн. хим. пром.», № 11, 44 (1932).

Примечание. При расчетах скорости окисления окиси азота Эпштейн и Бесков ошибочно применяют вдвое меньшие значения константы скорости и получают благодаря этому время реакции вдвое больше истинного.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

РЕАКЦИИ АБСОРБЦИИ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

При растворении двуокиси (четыреокиси) азота в воде происходят следующие реакции



Реакция образования азотистой кислоты (1) имеет место только в очень разбавленных растворах азотной кислоты. Если концентрация последней превышает 20%, то азотистая кислота практически не образуется. Поэтому при расчетах можно принять, что, в результате абсорбции NO_2 , образуется только азотная кислота согласно реакции (2).

Можно видеть, что при взаимодействии с водой 3 молей NO_2 образуется 2 моля HNO_3 и 1 моль NO . Таким образом в результате протекания реакции (2) только $\frac{2}{3}$ NO_2 превращаются в азотную кислоту и $\frac{1}{3}$ выделяется в виде окиси азота. Последняя для дальнейшей обработки должна быть снова окислена в NO_2 . Вследствие того что для окисления окиси азота требуется значительное время, в особенности в конце абсорбции, когда концентрация ее мала (см. рис. 33), полная абсорбция нитрозных газов с получением азотной кислоты встречает большие затруднения. Поэтому в промышленных условиях степень превращения окислов азота в азотную кислоту обычно не превышает 90—95% и улавливание части оставшихся окислов производится раствором соды (щелочная абсорбция).

Окислительный объем в абсорбционной системе должен быть рассчитан на окисление не только первоначально присутствующей окиси азота, но также и той окиси азота, которая выделяется по реакции (2). При этом из 1 моля исходной окиси азота, после ее окисления и поглощения, образуется $\frac{1}{3}$ моля окиси азота, которая, после вторичного окисления и поглощения, даст $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{9}$ моля окиси азота. Следовательно всего требуется окислить

$$1 + \frac{1}{3} + \frac{1}{3 \cdot 3} + \frac{1}{3 \cdot 3 \cdot 3} + \dots = 1,50 \text{ моля NO}.$$

Таким образом в абсорбционной системе должно окисляться окиси азота в 1,5 раза больше поступающего количества NO .

Реакция поглощения двуокиси азота (2) является обратимой, и положение равновесия зависит от концентрации азотной кислоты, давления и температуры. Разбавленная азотная кислота может полностью поглощать NO_2 с одновременным выделением NO , тогда как концентрированная кислота в присутствии уже незначительных количеств NO перестает поглощать NO_2 . Увеличение давления и понижение температуры благоприятствуют полноте поглощения двуокиси азота. Поэтому под повышенным давлением и при охлаждении возможно получать более концентрированную азотную кислоту.

Окисление NO протекает гораздо медленнее абсорбции NO_2 , вследствие чего в промышленных установках, при интенсивном соприкосновении газа и жидкости, равновесие в значительной степени успевает устанавливаться, и дальнейшее поглощение NO_2 может иметь место лишь по мере окисления NO .

В настоящей главе рассмотрены методы подсчета положения равновесия между окислами азота и растворами азотной кислоты при различных условиях. Положение равновесия определяет теоретически возможную максимальную степень абсорбции окислов азота и максимальную концентрацию азотной кислоты, которую можно получить при данных условиях.

1) Равновесие $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

Равновесие между двуокисью и окисью азота и водными растворами азотной кислоты изучено Бердиком и Фридом (С. Burdick и F. Freed *). Константа равновесия рассматриваемой реакции для парциальных давлений в газовой фазе равна

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

и может быть выражена как произведение двух частных констант

$$K' = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{и} \quad K'' = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Первая частная константа K' относится к составу нитрозных газов, а вторая K'' — к парциальным давлениям кислоты и воды над раствором. Общая константа K является постоянной при данной температуре. Парциальные давления азотной кислоты и воды зависят от температуры и концентрации кислоты в растворе, поэтому и константа K'' определяется температурой и крепостью кислоты. Константа K' определяет состав нитрозных газов при равновесии и зависит также от температуры и концентрации азотной кислоты в растворе.

Числовые значения логарифма констант K , K' и K'' , полученные экспериментально Бердиком и Фридом, приведены в табл. 24.

Можно видеть, что константа K является постоянной при данной температуре и не зависит от концентрации азотной кислоты (незначительные колебания объясняются ошибками опытов). При расчетах обычно всегда известны температура и концентрация кислоты, и задача заключается в определении состава газовой смеси, находящейся в рав-

*) Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 518 (1921).

Таблица 24

Константы равновесия реакции $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
в атмосферах
(Бердик и Фрид)

Конц. HNO_3 , всесов. %	$\log K'' = \log \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$			$\log K' = \log \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}$			$\log K = \log K' + \log K''$		
	25°	50°	75°	25°	50°	75°	25°	50°	75°
24,1	-7,77	-6,75	-5,66	+5,37	+4,20	-3,17	-2,40	-2,55	-2,49
33,8	-6,75	-5,65	-4,66	+4,36	+3,18	2,19	-2,39	-2,47	-2,47
40,2	-5,91	-4,86	-3,97	+3,70	+2,58	1,63	-2,21	-2,28	-2,35
45,1	-5,52	-4,44	-3,50	+3,20	+2,10	1,18	-2,30	-2,34	-2,32
49,4	-5,12	-3,93	-3,11	+2,75	+1,67	0,77	-2,38	-2,26	-2,34
69,9	-2,12	-1,69	-1,27	-0,13	-0,69	-1,12	—	—	—
Среднее . . .							-2,34	-2,38	-2,39

новесии с кислотой. Для этого необходимо знать только числовое значение константы K' . Последнее можно получить для любой концентрации азотной кислоты, не указанной в табл. 24, исходя из среднего значения K и соответствующего значения K'' которое находится по парциальным давлениям HNO_3 и H_2O .

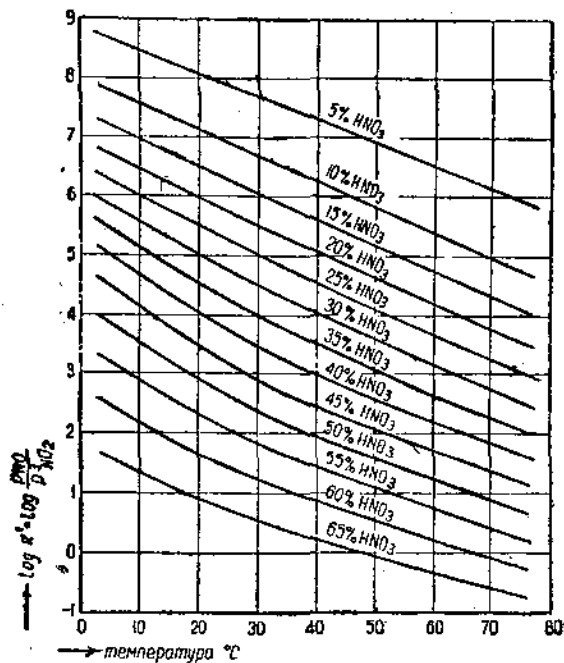


Рис. 38. Изменение $\log K'$ с температурой и концентрацией азотной кислоты.

кислоты, полученные Бердиком и Фридом путем интер- и экстраполяции экспериментальных данных.

*) Taylor, Ind. Eng. Chem., 17, 633 (1925); Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, I Erg., 758.

Таблица 25

Парциальные и общие давления над водными растворами азотной кислоты

(Тэйлор и Ландольт-Бернштейн)

Taylor, Ind. Eng. Chem., 17, 633 (1925).

Landolt-Börnstein, Tabellen, I Erg., 758.

g число граммов HNO_3 в 100 г раствора.

P —общее давление— $P_{\text{HNO}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}}$

t°	$g=20$			$g=25$			$g=30$			$g=35$		
	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P
198												
0	—	4,1	4,1	—	3,8	3,8	—	3,6	3,6	—	3,3	3,3
5	—	5,7	5,7	—	5,4	5,4	—	5,0	5,0	—	4,6	4,6
10	—	8,0	8,0	—	7,6	7,6	—	7,1	7,1	—	6,5	6,5
15	—	10,9	10,9	—	10,3	10,3	—	9,7	9,7	—	8,9	8,9
20	—	15,2	15,2	—	14,2	14,2	—	13,2	13,2	—	12,0	12,0
25	—	20,6	20,6	—	19,2	19,2	—	17,8	17,8	—	16,0	16,0
30	—	27,6	27,6	—	25,7	25,7	—	23,8	23,8	0,09	21,7	21,8
35	—	36,5	36,5	—	33,8	33,8	—	31,1	31,1	0,13	28,3	28,4
40	—	47,5	47,5	—	44	44	0,11	41	41	0,20	37,7	38
45	—	62	62	0,09	57,5	57,5	0,17	53	53	0,28	48	48
50	—	80	80	0,13	75	75	0,25	69	69	0,42	63	63
55	0,09	100	100	0,18	94	94	0,35	87	87	0,59	79	80
60	0,13	128	128	0,28	121	121	0,51	113	114	0,85	102	103
65	0,19	162	162	0,40	151	151	0,71	140	141	1,18	127	128
70	0,27	200	200	0,54	187	188	1,00	174	175	1,63	159	161
75	0,38	250	250	0,77	234	235	1,38	217	218	2,26	198	200
80	0,53	307	308	1,05	287	288	1,87	267	269	3,07	243	246
85	0,74	378	379	1,44	352	353	2,53	325	328	4,15	297	301
90	1,01	458	459	1,95	426	428	3,38	393	396	5,50	359	365
95	1,37	555	556	2,62	517	520	4,53	478	483	7,32	436	443
100	1,87	675	677	3,50	628	632	6,05	580	586	9,70	530	540
105	2,50	800	803	4,65	745	750	7,90	690	698	12,7	631	644
110	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,5	755	772

Продолжение таблицы 25

t°	$g=40$			$g=45$			$g=50$			$g=55$		
	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P
0	—	3,0	3,0	—	2,6	2,6	—	2,1	2,1	—	1,8	1,8
5	—	4,2	4,2	—	3,6	3,6	—	3,0	3,0	0,14	2,5	2,6
10	—	5,8	5,8	—	5,0	5,0	0,12	4,2	4,3	0,21	3,5	3,7
15	—	8,0	8,0	0,10	6,9	7,0	0,18	5,8	6,0	0,31	4,9	5,2
20	—	10,8	10,8	0,15	9,4	9,5	0,27	7,9	8,2	0,45	6,7	7,2
25	0,12	14,6	14,7	0,23	12,7	13,0	0,39	10,7	11,1	0,66	9,1	9,8
30	0,17	19,5	19,7	0,33	16,9	17,2	0,56	14,4	15,0	0,93	12,2	13,1
35	0,25	25,5	25,7	0,48	22,3	22,8	0,80	19,0	19,8	1,30	16,1	17,4
40	0,36	33,5	34	0,68	29,3	30	1,13	25,0	26,1	1,82	21,3	23,1
45	0,52	43	44	0,96	38	39	1,57	32,5	34	2,50	28	30,5
50	0,75	56	57	1,35	49,5	51	2,18	42,5	45	3,41	36,3	39,7
55	1,04	71	72	1,83	62,5	64	2,95	54	57	4,54	46	51
60	1,48	90	92	2,54	80	83	4,05	70	74	6,15	60	66
65	2,05	114	116	3,47	100	103	5,46	88	93	8,18	76	84

t°	$g=40$			$g=45$			$g=50$			$g=55$		
	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P
70	2,80	143	146	4,65	126	131	7,25	110	117	10,7	95	106
75	3,80	178	182	6,20	158	164	9,6	138	148	13,9	120	134
80	5,10	218	223	8,15	195	203	12,5	170	182	18,0	148	166
85	6,83	268	275	10,7	240	251	16,3	211	227	23,0	182	205
90	9,0	325	334	13,7	292	306	20,9	258	279	29,4	223	252
95	11,7	394	406	17,8	355	373	26,8	315	342	37,3	272	309
100	15,5	480	495	23,0	430	453	34,2	383	417	47	331	378
105	20,2	573	593	29,2	520	549	43	463	506	58,5	400	459
110	25,7	688	714	37	625	662	54,5	560	615	73	485	558
115	32,5	810	843	46	740	786	67	665	732	90	575	665
120	—	—	—	—	—	—	84	785	869	110	685	795

t°	$g=60$			$g=65$			$g=70$			$g=80$		
	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P	P_{HNO_3}	P_{H_2O}	P
0	0,19	1,5	1,7	0,41	1,3	1,7	0,79	1,1	1,9	2,0	—	2
5	0,28	2,1	2,4	0,60	1,8	2,4	1,12	1,6	2,7	3	—	3
10	0,41	3,0	3,4	0,86	2,6	3,5	1,58	2,2	3,8	4	1,2	5
15	0,59	4,1	4,7	1,21	3,5	4,7	2,18	3,0	5,2	6	2,7	8
20	0,84	5,6	6,4	1,68	4,9	6,6	3,00	4,1	7,1	8	2,4	11
25	1,21	7,7	8,9	2,32	6,6	8,9	4,10	5,5	9,6	10,5	3,2	14
30	1,66	10,3	12,0	3,17	8,8	12,0	5,50	7,4	12,9	14	4,0	18
35	2,28	13,6	15,9	4,26	11,6	15,9	7,30	9,8	17,1	18,5	5,5	24
40	3,10	18,1	21,2	5,70	15,5	21,2	9,65	12,8	22,5	24,5	7,0	32
45	4,20	23,7	28	7,55	20	27,6	12,6	16,7	29,3	32	9,5	42
50	5,68	31	37	10	26	36	16,5	21,8	38,3	41	12	53
55	7,45	39	46	12,8	33	46	21	27,3	48	52	15	67
60	9,9	51	61	16,8	43	60	27,1	35,3	62	67	20	87
65	13,0	64	77	21,7	54,5	76	34,5	44,5	79	85	25	110
70	16,8	81	98	27,5	68	96	43,3	56	99	106	31	137
75	21,8	102	124	35	86	121	54,5	70	124	130	38	168
80	27,5	126	154	43,5	106	150	67,5	86	154	158	48	206
85	34,8	156	191	54,5	131	186	83	107	190	192	60	252
90	43,7	192	236	67,5	160	228	103	130	233	230	73	303
95	55	233	288	83,5	195	279	125	158	283	278	89	367
100	69,5	285	354	103	238	341	152	192	344	330	108	438
105	84,5	345	430	124	288	412	183	231	414	392	129	521
110	103	417	520	152	345	497	221	270	491	465	155	620
115	126	495	621	181	410	591	262	330	592	545	185	730
120	156	590	746	218	490	708	312	393	705	640	219	859
125	187	700	887	260	580	840	372	469	841	—	—	—

t°	$g = 90$			$g = 100$	t°	$g = 90$			$g = 100$
	P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P		P_{HNO_3}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	P	P
0	5,5	—	6	11	65	192	8	200	385
5	8	—	8	15	70	232	10	242	460
10	11	—	11	22	75	282	13	295	540
15	15	—	15	30	80	338	16	354	625
20	20	—	20	42	85	405	20	425	720
25	27	1	28	57	90	480	24	504	820
30	36	1,3	37	77	95	570	29	599	—
35	47	1,8	49	102	100	675	35	710	—
40	62	2,4	64	133	105	790	42	832	—
45	80	3,0	83	170	110	—	—	—	—
50	103	4	107	215	115	—	—	—	—
55	127	5	132	262	120	—	—	—	—
60	157	6,5	163	320	125	—	—	—	—

Таблица 26

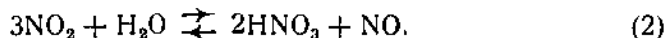
Значения $\log K' = \log \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$

$t^{\circ}\text{C}$ \ % HNO_3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
10	8,45	7,58	7,00	6,50	6,07	5,62	5,17	4,68	4,15	3,55	2,92	2,20	1,37
25	7,90	6,87	6,25	5,75	5,25	4,75	4,25	3,73	3,18	2,66	2,08	1,42	0,70
50	6,90	5,85	5,20	4,64	4,09	3,55	3,08	2,60	2,10	1,60	1,10	0,55	-0,05
75	5,93	4,77	4,12	3,55	3,03	2,55	2,09	1,65	1,17	0,71	0,24	-0,25	-0,75

Изменение $\log K'$ с температурой и концентрацией азотной кислоты представлено также на рис. 38.

2) I метод расчета положения равновесия при абсорбции нитрозных газов водными растворами азотной кислоты

Если известны температура, давление и состав газа, вступающего в соприкосновение с азотной кислотой данной концентрации, то, пользуясь значениями констант равновесия, можно подсчитать состав газовой смеси, получающейся после установления равновесия реакции



Наряду с двуокисью азота в нитрозных газах содержится четырехокись, в особенности при высоких давлениях и низких температурах. Количество образующейся четырехокиси определяется положением равновесия реакции



Для упрощения расчетов положим, что объем газовой смеси при протекании реакций (2) и (4) не изменяется. Это предположение вполне допустимо для большинства технологических расчетов, так

как в настоящее время обычно приходится иметь дело с нитрозными газами, сильно разбавленными азотом, вследствие чего влияние поглощения окислов азота на общий объем газовой смеси очень незначительно. Кроме того принимаем, что температура и концентрация азотной кислоты в растворе остаются постоянными.

Обозначим парциальные давления NO , NO_2 и N_2O_4 во входящем газе через P_{NO} , P_{NO_2} и $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ и в выходящем—через P'_{NO} , P'_{NO_2} и $P'_{\text{N}_2\text{O}_4}$. Частную константу равновесия реакции (2) обозначим попрежнему через $K' = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}^s}$, а константу равновесия реакции (4)—через $K_s = \frac{P_{\text{NO}_2}^s}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$.

Согласно реакции абсорбции (2) количество образующейся окиси азота втрое меньше количества прореагировавшей двуокиси. Поэтому

$$3(P_{\text{NO}} - P'_{\text{NO}}) = P'_{\text{NO}_2} + 2P'_{\text{N}_2\text{O}_4} - (P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}). \quad (5)$$

Кроме того

$$P_{\text{NO}} = K' \cdot P_{\text{N}_2\text{O}_4}^s \quad (6)$$

и

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1}{K_s} \cdot P_{\text{NO}_2}^s. \quad (7)$$

Следовательно

$$3(K' P_{\text{N}_2\text{O}_4}^s - P'_{\text{NO}}) = P'_{\text{NO}_2} + 2P'_{\text{N}_2\text{O}_4} - \left(P_{\text{NO}_2} + \frac{2}{K_s} P_{\text{NO}_2}^s \right)$$

или

$$3K' P_{\text{N}_2\text{O}_4}^s + \frac{2}{K_s} P_{\text{NO}_2}^s + P_{\text{NO}_2} = 3P'_{\text{NO}} + P'_{\text{NO}_2} + 2P'_{\text{N}_2\text{O}_4}. \quad (8)$$

Это уравнение служит для определения P_{NO_2} , а уравнения (6) и (7) для определения P_{NO} и $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$. Зная равновесные парциальные давления, можно определить степень поглощения двуокиси азота. Обозначим через β степень поглощения суммы $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$, тогда

$$\beta = \frac{P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4} - (P'_{\text{NO}_2} + 2P'_{\text{N}_2\text{O}_4})}{P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}}. \quad (9)$$

Степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту равна

$$\gamma = \frac{2}{3} \beta. \quad (10)$$

3) Применение 1 метода

Положим, что на поглощение поступает газовая смесь, содержащая (в %):

NO	2,7
NO_2	5,5
N_2O_4	0,7

Процесс производится при температуре 30° и атмосферном давлении. Для абсорбции применяется кислота с содержанием 40% HNO_3 . Требуется определить состав газа при равновесии, степень поглощения и степень превращения в азотную кислоту $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$.

Имеем

$$P'_{\text{NO}} = 0,0270 \text{ ат}, \quad P'_{\text{NO}_2} = 0,0550 \text{ ат}, \quad P'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,0070 \text{ ат}.$$

Далее, из табл. 26 путем интерполяции или по рис. 38 находим $\log K' = +3,50$ и из табл. 17 или рис. 27— $\log K_2 = -0,67$.

Следовательно

$$K' = 3160 \text{ и } K_2 = 0,21.$$

Подставляя в уравнение (8), получим

$$9480 P_{\text{NO}_2}^2 + 9,5 P_{\text{NO}_2} + P_{\text{NO}_2} = 0,150,$$

откуда $P_{\text{NO}_2} = 0,0234 \text{ ат}$.

Следовательно

$$P_{\text{NO}} = 3160 \cdot 0,0234^2 = 0,0405 \text{ ат},$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,0234^2}{0,21} = 0,0026 \text{ ат}.$$

Степень поглощения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$

$$\beta = \frac{0,0600 - 0,0286}{0,0690} = 0,585, \text{ или } 58,5\%.$$

Степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{2}{3} \beta = \frac{2}{3} \cdot 0,585 = 0,390, \text{ или } 39,0\%.$$

4) Влияние температуры и концентрации азотной кислоты на степень превращения NO_2 в HNO_3

Применяя изложенный метод расчета, можно определять степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту при любых условиях. Положим например, что абсорбируется газ, содержащий 6% $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$, азотной кислотой крепостью 30% при атмосферном давлении и температуре 25°С. Тогда

$$P_{\text{NO}_2} = 0,0600, \quad P'_{\text{NO}} = P'_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,$$

$$\log K' = 4,75, \quad \log K_2 = -0,90.$$

Следовательно

$$168900 P_{\text{NO}_2}^2 + 15,9 P_{\text{NO}_2} + P_{\text{NO}_2} = 0,060,$$

откуда

$$P_{\text{NO}_2} = 0,00677 \text{ ат}$$

$$P_{\text{NO}} = 0,01744 \text{ »}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,00036 \text{ »}$$

Степень поглощения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$

$$\beta = 0,875.$$

Степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot 0,875 = 0,583.$$

В табл. 27 приведены вычисленные Бердиком и Фридом степени превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту при температурах 10—75° и концентрациях кислоты от 5 до 65%. Из этой таблицы можно видеть, какое необходимо иметь содержание двуокиси азота в газе, чтобы при данной степени превращения получать кислоту данной концентрации.

Таблица 27

Степень превращения двуокиси азота в азотную кислоту в %

Давление 1 ата
(Бердик и Фрид)

Конц. HNO ₃ вес. %	t° C	Начальный % NO ₂ +2N ₂ O ₄ в газе								
		0,1	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	20,0
5	10	59,8	64,5	65,1	65,7	66,1	66,2	66,3	66,3	66,4
	25	57,1	63,3	64,4	65,3	65,7	65,9	66,1	66,2	66,3
	50	48,8	60,0	61,8	63,7	64,8	65,2	65,4	65,6	66,0
	75	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,2	64,6	65,3
10	10	54,0	62,5	63,6	64,9	65,5	65,7	65,9	66,0	66,2
	25	47,0	59,8	61,6	63,6	64,7	65,1	65,4	65,6	66,0
	50	27,8	52,2	56,0	60,1	62,3	63,5	64,1	64,5	65,3
	75	7,8	37	44,3	53	57,2	58,8	60,8	62,0	63,1
15	10	48,0	60,3	61,6	64,0	64,8	65,2	65,4	65,6	66,0
	25	35,6	55,8	58,7	61,7	63,5	64,1	64,7	65,0	65,5
	50	14,9	43,9	49,8	56,2	59,4	61,2	62,3	63,0	64,3
	75	2,4	24,2	32,6	44,0	51,5	55,0	57,1	58,4	61,5
20	10	40	57	59,2	62,3	63,8	64,5	64,8	65,1	65,7
	25	26,3	51,3	55	59,4	62,1	63,1	63,7	64,2	65,0
	50	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	60	61	63,1
	75	0,7	13,1	21,7	35,0	44,4	49	52	54	58,7
25	10	31,3	53,7	57	60,5	62,7	63,8	64,1	64,5	65,3
	25	17,7	44,2	50	56,4	59,6	61,2	62,1	62,9	64,2
	50	2,2	23,7	32,4	44,8	51,2	54,6	56,4	57,7	61,3
	75	0,2	5,9	11,8	23,6	35	41,8	45,2	48,2	54,8
30	10	24,4	48,4	53,3	57,6	60,8	62,1	62,9	63,5	64,6
	25	7,6	35,8	43	51,6	56,4	58,5	60,0	60,9	62,8
	50	0,7	13,0	21,2	34,6	44,2	48,8	51,7	53,6	58,3
	75	...	2,3	5,8	14	25,6	32,8	38	41,2	49,6
35	10	14,6	41,8	47,6	53,8	57,8	59,8	61	61,8	63,4
	25	3,0	26,8	34	44,4	51	54,4	56,4	58	61
	50	0,3	6,3	12,3	25,6	35,8	41,8	45,2	48,2	54,8
	75	...	0,8	2,2	8,0	16,5	23,4	28,8	32,4	43,6
40	10	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1	57,6	58,7	61,4
	25	1,0	16,3	23,0	35,4	43,5	48	51	52,6	57,6
	50	0,1	2,6	5,6	15,6	25,0	32	37	40,4	49,6
	75	...	0,3	0,8	3,4	9,0	14,4	19,6	23,4	36,2
45	10	2,2	20,4	28,2	38,0	45,8	49,7	52,0	53,5	57,6
	25	0,4	7,4	12,0	22,5	33,3	38,4	42,1	44,6	52,0
	50	...	0,8	2,1	7,2	16,6	21,6	26,0	29,6	41,2
	75	...	...	0,3	1,1	4,0	7,1	10,5	13,6	25,7
50	10	0,6	9,7	14,8	26,0	35,0	39,4	42,2	44,2	50,0
	25	...	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6	30,7	34,3	42,0
	50	...	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6	15,8	19,6	31,1
	75	...	...	...	0,4	1,5	3,0	4,8	6,7	15,9

Конц. HNO ₃ вс. %	t° C	Начальный % NO ₂ +2N ₂ O ₄ в газе								
		0,1	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	20,0
55	10	...	2,7	5,2	11,5	17,9	22,0	26,2	27,7	32,6
	25	...	0,7	1,5	4,1	9,3	13,3	16,7	19,5	28,1
	50	...	...	0,2	0,9	2,8	5,0	8,4	9,4	18,9
	75	...	...	...	...	0,5	1,1	2,0	2,6	8,0
60	10	—	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8	9,2	10,4	15,0
	25	—	...	0,2	1,0	2,6	4,1	5,5	6,8	12,2
	50	—	...	...	0,3	0,9	1,6	2,5	3,6	8,5
	75	—	...	...	...	...	0,3	0,6	0,8	1,6
65	10	—	...	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6	1,9	3,2
	25	—	...	...	...	0,5	0,8	1,1	1,5	3,0
	50	—	...	...	...	...	...	0,6	0,8	1,5
	75	—	...	...	...	...	...	...	...	...

Приведенные в табл. 27 степени превращения NO₂ + 2N₂O₄ в азотную кислоту вычислены для случая, когда в исходном газе не содержится окиси азота. В присутствии последней, вследствие обратимости реакции абсорбции, степень превращения понижается и, при большом избытке окиси азота, протекает обратная реакция восстановления азотной кислоты.

5) II метод (Д. Чернобаева) для расчета положения равновесия при абсорбции нитрозных газов водными растворами азотной кислоты

В изложенном выше I методе расчета необходимо решать уравнение третьей степени, что требует довольно много времени. Поэтому Д. Чернобаевым*) был предложен видоизмененный метод и составлена таблица, позволяющая путем интерполяции находить положение равновесия при температуре 30°.

Вывод уравнений Чернобаев производит для концентраций, выраженных в долях моля.

Положим, что в 1 моле газа, поступающего на абсорбцию, содержится

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & \dots \dots \dots a \text{ молей} \\ \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 & \dots \dots \dots c \text{ »} \end{array}$$

Обозначим furthermore степень превращения NO₂ + 2N₂O₄ в азотную кислоту через γ и будем пренебрегать изменением объема при абсорбции.

Степень превращения NO₂ + 2N₂O₄ в окись азота равна 0,5 γ . Не поглощенная часть NO₂ + 2N₂O₄ равна 1 - γ - 0,5 γ = 1 - 1,5 γ .

Положим что, после того как установится равновесие, в газе будет находиться

$$\begin{array}{ll} \text{NO} & \dots \dots \dots x \text{ молей} \\ \text{NO}_2 & \dots \dots \dots y \text{ »} \\ \text{N}_2\text{O}_4 & \dots \dots \dots u \text{ »} \end{array}$$

*) Химстрой, 1934, № 3, 126.

Тогда

$$x = a + 0,5 \gamma,$$

откуда

$$\gamma = \frac{x - a}{0,5c}. \quad (11)$$

Количество $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ при равновесии равно, с одной стороны, $y + 2u$ и, с другой стороны — $c(1 - 1,5\gamma)$. Следовательно

$$y + 2u = c(1 - 1,5\gamma) = c\left(1 - 1,5 \frac{x - a}{0,5c}\right) = c + 3a - 3x.$$

Переносим в этом уравнении все неизвестные влево и умножая на $\frac{P}{3}$, получим

$$\frac{1}{3}yP + \frac{2}{3}uP + xP = \frac{1}{3}(c + 3a)P. \quad (12)$$

Далее

$$K' = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{xP}{y^2P^2},$$

откуда

$$yP = \frac{1}{K'^{1/2}}(xP)^{1/2}. \quad (13)$$

Кроме того

$$K_2 = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{N}_2\text{O}_2}} = \frac{u^2P^2}{uP}.$$

Из двух последних уравнений получим

$$uP = \frac{1}{K_2 K'^{1/2}}(xP)^{3/2}. \quad (14)$$

Из уравнений (12), (13) и (14) следует

$$xP + \frac{2}{3K_2 K'^{3/2}}(xP)^{3/2} + \frac{1}{3K'^{1/2}}(xP)^{1/2} = \frac{1}{3}(c + 3a)P$$

или, обозначая xP через X :

$$X + \frac{2}{3K_2 K'^{3/2}}X^{3/2} + \frac{1}{3K'^{1/2}}X^{1/2} = \frac{1}{3}(c + 3a)P. \quad (15)$$

Для решения этого уравнения Чернобаевым вычислена таблица значений $\frac{1}{3}(c + 3a) \cdot P \cdot 100$ для различных значений X , концентраций кислоты и температуры 30°C . Практически расчет удобнее вести не в долях моля, а в объемных процентах, т. е. в долях моля, увеличенных в 100 раз. В табл. 28 приведены поэтому значения $\frac{1}{3}(c + 3a)P \cdot 100$ и соответствующие значения $100X$ для объемных процентов. В графах Δ указаны для целей интерполяции соответствующие разности значений $\frac{1}{3}(c + 3a)P \cdot 100$.

6) Применение метода Чернобаева

Пример 1. Положим, что газ, содержащий 2,7% NO и 6,9% $(\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4)$, поглощается 40%-ной азотной кислотой при атмосферном

давлении и температуре 30° С. Определим степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту и состав газа при равновесии.

Имеем

$$100a = 2,70, \quad 100c = 6,90, \quad P = 1, \\ \frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(6,90 + 3 \cdot 2,70) = 5,000.$$

Пользуясь таблицей 28, найдем, что при поглощении 40%-ной кислотой, значению $\frac{100}{3}(c + 3a)P = 5,000$ отвечает следующая величина 100 X

$$100X = 4 + \frac{5,000 - 4,970}{1,091} = 4,03.$$

Следовательно содержание окиси азота при равновесии равно

$$100x = 100X = 4,03\%.$$

Степень превращения равна

$$\gamma = \frac{(4,03 - 2,70)^2}{6,9} = 0,386, \text{ или } 38,6\%.$$

Далее

$$y = \frac{x^{1/2}}{K^{1/2}} = \left(\frac{0,0403}{3 \cdot 160} \right)^{1/2} = 0,0233,$$

$$u = \frac{y^2 P}{K_2} = \frac{0,0233^2}{0,21} = 0,0026.$$

Равновесный состав

NO	$100x = 4,03\%$
NO_2	$100y = 2,33\%$
N_2O_4	$100u = 0,26\%$

Настоящий пример был рассчитан также по I методу.

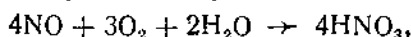
Пример 2. Выше был вычислен (см. стр. 104) следующий состав нитрозных газов, получающийся при сжигании аммиачно-воздушной смеси с 9,5% NH_3 :

NO	8,8%
O_2	7,2%
N_2	70,1%
H_2O	13,9%
	100,0%

Определим состав нитрозных газов после охлаждения до 30° при условии, что при этом конденсируется 40%-ная азотная кислота. При расчете количества конденсирующейся азотной кислоты будем исходить из 100 молей газовой смеси.

Пользуясь табл. 25, находим, что упругость водяного пара над кислотой при данных условиях равна 20 мм Hg. Обозначим через r число молей воды, конденсирующейся из 100 молей газа и реагирующей с образованием 40%-ной кислоты.

Согласно суммарной реакции образования азотной кислоты



с 1 молею воды реагируют 2 моля NO , 1,5 моля O_2 и получается 2 моля HNO_3 . Положим что из r молей сконденсировавшейся воды, S молей

Табли
Значения $\frac{1}{3} (C + 3a)$
Д. Чер

$\frac{100 \cdot X}{\% \text{HNO}_3}$	0,1	Δ	0,5	Δ	1	Δ	2	Δ
5	0,109	0,406	0,515	0,505	1,020	1,005	2,025	1,003
10	0,120	0,414	0,534	0,509	1,043	1,012	2,055	1,008
20	0,149	0,435	0,584	0,522	1,106	1,029	2,135	1,021
30	0,221	0,468	0,689	0,553	1,242	1,068	2,310	1,049
40	0,344	0,593	0,937	0,629	1,566	1,172	2,738	1,127
45	0,482	0,716	1,198	0,718	1,916	1,296	3,212	1,221
50	0,691	0,678	1,369	1,111	2,478	1,510	3,988	1,389
55	1,090	1,350	2,440	1,198	3,638	1,995	5,633	1,774
60	1,899	2,411	4,210	1,963	6,173	3,138	9,311	2,766
65	3,814	4,892	8,706	4,095	12,801	6,392	19,193	5,354

$\frac{100 \cdot X}{\% \text{HNO}_3}$	7	Δ	8	Δ	9	Δ	10	Δ
5	7,038	1,001	8,039	1,002	9,041	1,001	10,042	1,002
10	7,084	1,004	8,088	1,004	9,092	1,003	10,095	1,003
20	7,206	1,014	8,220	1,009	9,229	1,009	10,238	1,008
30	7,497	1,019	8,516	1,023	9,539	1,022	10,561	1,021
40	8,216	1,069	9,285	1,064	10,349	1,060	11,409	1,058
45	9,059	1,125	10,184	1,116	11,300	1,110	12,410	1,105
50	10,500	1,225	11,725	1,213	12,938	1,202	14,140	1,194
55	13,695	1,468	15,163	1,443	16,606	1,423	18,029	1,405
60	21,130	2,062	23,192	2,012	25,204	1,966	27,170	1,931
65	41,973	3,821	45,794	3,694	49,488	3,583	53,071	3,492

$\frac{100 \cdot X}{\% \text{HNO}_3}$	15	Δ	16	Δ	17	Δ	18	Δ	19
5	15,049	1,001	16,050	1,001	17,051	1,001	18,052	1,001	19,053
10	15,109	1,003	16,112	1,002	17,114	1,004	18,116	1,003	19,119
20	15,275	1,006	16,281	1,006	17,287	1,006	18,293	1,006	19,299
30	15,654	1,017	16,671	1,016	17,687	1,015	18,702	1,015	19,717
40	16,672	1,046	17,718	1,047	18,765	1,043	19,808	1,043	20,851
45	17,893	1,105	18,998	1,066	20,064	1,082	21,146	1,080	22,226
50	20,035	1,259	21,194	1,166	22,354	1,152	23,506	1,149	24,655
55	24,915	1,339	26,254	1,349	27,594	1,325	28,919	1,318	30,237
60	36,518	1,791	38,309	1,783	40,092	1,756	41,848	1,742	43,590
65	69,758	3,138	72,896	3,118	76,014	3,051	79,065	3,013	82,078

3	Δ	4	Δ	5	Δ	6	Δ	7
3,028	1,033	4,031	1,002	5,033	1,003	6,036	1,002	7,038
3,063	1,007	4,070	1,005	5,075	1,005	6,080	1,004	7,084
3,156	1,016	4,172	1,014	5,186	1,012	6,198	1,008	7,206
3,359	1,040	4,399	1,034	5,433	1,030	6,463	1,034	7,497
3,865	1,105	4,970	1,091	6,061	1,080	7,142	1,074	8,216
4,433	1,185	5,618	1,162	6,780	1,145	7,925	1,134	9,059
5,377	1,328	6,705	1,290	7,995	1,262	9,257	1,243	10,500
7,407	1,161	9,068	1,588	10,656	1,539	12,195	1,500	13,695
12,077	2,394	14,471	2,317	16,788	2,210	18,998	2,132	21,130
24,547	4,804	29,351	4,444	33,795	4,185	37,980	3,993	41,973

Продолжение таблицы 28

11	Δ	12	Δ	13	Δ	14	Δ	15
11,044	1,001	12,045	1,001	13,046	1,002	14,048	1,001	15,049
11,098	1,003	12,101	1,003	13,104	1,003	14,107	1,002	15,109
11,246	1,008	12,254	1,008	13,262	1,006	14,268	1,007	15,275
11,582	1,019	12,601	1,019	13,620	1,017	14,637	1,017	15,654
12,467	1,055	13,522	1,052	14,574	1,050	15,624	1,048	16,672
13,515	1,100	14,615	1,096	15,711	1,093	16,804	1,089	17,893
15,334	1,172	16,516	1,181	17,697	1,171	18,868	1,167	20,035
19,434	1,389	20,823	1,276	22,199	1,363	23,562	1,353	24,915
29,101	1,895	30,996	1,865	32,861	1,840	34,701	1,817	36,518
56,563	3,404	59,967	3,323	63,290	3,263	66,553	3,205	69,758

Продолжение таблицы 28

Δ	20	Δ	21	Δ	22	Δ	23	Δ	24
1,001	20,054	1,001	21,055	1,001	22,056	1,000	23,056	1,001	24,057
1,002	20,121	1,002	21,123	1,002	22,125	1,002	23,127	1,002	24,129
1,006	20,335	1,005	21,310	1,005	22,315	1,005	23,320	1,005	24,325
1,016	20,733	1,012	21,745	1,014	22,759	1,013	23,772	1,013	24,785
1,047	21,898	1,035	22,933	1,039	23,972	1,039	25,011	1,037	26,048
1,088	23,314	1,065	24,379	1,094	25,453	1,072	26,525	1,071	27,596
1,165	25,820	1,123	26,943	1,139	28,082	1,136	29,218	1,134	30,352
1,354	31,591	1,263	32,854	1,298	34,152	1,295	35,447	1,287	36,734
1,827	45,417	1,592	47,029	1,698	48,727	1,691	50,416	1,675	52,091
2,972	85,050	2,939	87,989	2,900	90,889	2,878	93,767	2,841	96,608

вступило в реакцию и $r - S$ молей осталось в растворе. Если d есть содержание HNO_3 в полученной кислоте в весовых процентах, то

$$d = \frac{2S \cdot 63 \cdot 100}{18(r - S) + 2S \cdot 63} = \frac{12600S}{18r + 108S}$$

или

$$S = \frac{18 dr}{12600 - 108 d} \quad (16)$$

В нашем случае $d = 40$, следовательно

$$S = \frac{18 \cdot 40}{12600 - 108 \cdot 40} \cdot r = 0,0869 r.$$

Количество окиси азота, пошедшее на образование азотной кислоты

$$2S = 0,1738 r \text{ моля.}$$

Количество кислорода, пошедшее на образование азотной кислоты

$$1,5 S = 0,1303 r \text{ моля.}$$

Состав нитрозных газов после охлаждения, если бы окись азота окислялась лишь в количестве, нужном для образования азотной кислоты, будет следующий

NO	8,8 - 0,1738 r
O ₂	7,2 - 0,1303 r
N ₂	70,1
H ₂ O	13,9 - r
Всего	100,0 - 1,3041 r

Так как упругость паров воды в газовой смеси равна 20 мм Hg, то

$$\frac{13,9 - r}{100 - 1,3041 r} = \frac{20}{760},$$

откуда $r = 11,68$ моля.

Состав нитрозных газов:

NO	8,8 - 0,1738 · 11,68 = 6,77 моля	7,99 %
O ₂	7,2 - 0,1303 · 11,68 = 5,68 "	6,70 %
N ₂	70,10 "	82,69 %
H ₂ O	13,90 - 11,68 = 2,22 "	2,62 %
Всего	84,77 моля	100,00 %

Количество образовавшейся HNO_3 :

$$2S = 0,1738 \cdot 11,68 = 2,03 \text{ моля.}$$

Газовая смесь должна находиться в равновесии с 40%-ной кислотой, для чего часть окиси азота должна окислиться до такой степени, чтобы в полученной смеси парциальные давления NO, NO₂ и N₂O₄ удовлетворяли соответствующим константам равновесия. Положим, что весь процесс происходит таким образом, что вначале в исходном газе конденсируется 11,68 моля воды, затем окись азота окисляется до определенной степени, после чего NO и NO₂ приходят в равновесие с 40%-ной кислотой, причем образуется 2,03 моля HNO_3 . Для того чтобы воспользоваться таблицей и определить x -содержание NO при равновесии, надо найти значение $\frac{1}{3}(c + 3a)P$. Последнее зависит от перво-

начальной степени окисления NO, которая неизвестна, но зато известно количество образующейся азотной кислоты.

Положим, что в 1 моле газовой смеси после конденсации кислоты и установления равновесия общее количество окислов азота равно n молям, а количество образовавшейся азотной кислоты, соответствующее 1 молю равновесной смеси, равно m молям. Так как при расчете процесса абсорбции мы пренебрегаем изменением объема, то $100n = 7,99$ и $100m = \frac{2,03}{0,8477} = 2,40$.

Если, согласно принятым обозначениям, в 1 моле газа перед поглощением содержится a молей NO и c молей смеси $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$, то степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту равна

$$\gamma = \frac{m}{c}.$$

Принимая во внимание уравнение (11), получим

$$\gamma = \frac{m}{c} = \frac{x-a}{0,5c},$$

откуда

$$a = x - 0,5m.$$

Так как

$$m + n = a + c,$$

то

$$c = m + n - a = n + 1,5m - x.$$

Следовательно

$$\frac{1}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(n + 1,5m - x + 3x - 1,5m)P = \frac{1}{3}(n + 2x)P.$$

Так как $X = xP$ и $\frac{1}{3}(c + 3a)P$ связаны между собой закономерностью, выраженной в уравнении (15) и табл. 28, то, пользуясь последней, можно путем интерполяции определить величину x .

В нашем случае $P = 1$ ат и $100n = 7,99$, следовательно

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{100}{3}(n + 2x)P = \frac{1}{3}(7,99 + 200x).$$

Задаваясь значением $100x = 4$, получим

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(7,99 + 2 \cdot 4) = 5,330,$$

тогда как табличное значение для $100x = 4$ и 40%-ной HNO_3 равно 4,970. Задаваясь $100x = 5$, получим 5,997, в то время как табличное значение равно 6,061. Интерполируя, получим

100 x	$\frac{1}{3}(7,99 + 200x)$	Данные таблицы	Разность
4	5,330	4,970	+0,360
5	5,997	6,061	-0,064
1	—	—	0,424

$$\text{Откуда } 100x = 4 + \frac{0,360}{0,424} = 4,85.$$

Далее

$$y = \left(\frac{x}{K'} \right)^{1/2} = \left(\frac{0,0485}{3 \cdot 160} \right)^{1/2} = 0,0249$$

$$u = \frac{y^2 P}{K_2} = \frac{0,0249^2}{0,21} = 0,0030.$$

Равновесный состав газовой смеси после охлаждения:

NO	100 x = 4,85 моля	4,94 %
NO ₂	100 y = 2,49 »	2,54 %
N ₂ O ₄	100 u = 0,30 »	0,30 %
O ₂	6,70 — $\frac{2,49 + 0,60}{2}$ = 5,15 »	5,25 %
N ₂	82,69 »	84,30 %
H ₂ O	2,62 »	2,67 %
Всего	98,10 моля	100,00 %

7) III метод расчета положения равновесия при абсорбции нитрозных газов водными растворами азотной кислоты

Положим, что в 1 моле газа, поступающего на абсорбцию, содержится

NO	a молей
NO ₂	c »
N ₂ O ₄	e »
N ₂ + O ₂	f »

Для расчета положения равновесия примем, что вначале часть четырехокси диссоциирует и затем часть двуокси поглощается, выделяя соответствующее количество окиси азота. Обозначим попрежнему через β степень поглощения присутствующей в газе суммы NO₂ + 2N₂O₄ при равновесии, и через δ —степень диссоциации четырехокси азота. Тогда после протекания реакций и установления равновесия получится следующий состав газовой смеси:

NO	$a + \frac{1}{3} \beta (c + 2e)$ молей
NO ₂	$c + 2e\delta - (c + 2e) \beta$ молей
N ₂ O ₄	$e(1 - \delta)$ »
N ₂ + O ₂	f »
Всего	$\sum$ молей

где

$$\sum = a - \frac{2}{3} \beta (c + 2e) + c + e(1 + \delta) + f = 1 - \frac{2}{3} \beta (c + 2e) + e\delta.$$

Парциальные давления отдельных газов при равновесии будут равны

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{NO}} &= \frac{a + \frac{1}{3} \beta (c + 2e)}{\sum} P \\ P_{\text{NO}_2} &= \frac{c + 2e\delta - \beta (c + 2e)}{\sum} P \\ P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= \frac{e(1 - \delta)}{\sum} P \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

После подстановки этих выражений для парциальных давлений в формулы констант равновесия, получим

$$\left. \begin{aligned} K' &= \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}} = \frac{\left[a + \frac{1}{3} \beta (c + 2e) \right] \sum^2}{[c + 2e\delta - \beta (c + 2e)]^2 P^2} \\ K_2 &= \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = \frac{[c + 2e\delta - \beta (c + 2e)]^2 P}{\sum e (1 - \delta)} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

В этих уравнениях, в отличие от описанных выше методов расчета, принято во внимание влияние на положение равновесия изменения объема газа по мере протекания реакций. Для определения неизвестных β и δ уравнения необходимо решать совместно, что является весьма неудобным. Влиянием изменения объема, как указано выше, практически можно пренебрегать и считать, что $\sum = 1$.

Д. Эпштейн *) делает дальнейшее упрощение, пренебрегая не только изменением объема, но также и образованием четырехоксида азота. В этом случае $\sum = 1$, $e = 0$ и $\delta = 0$, второе из уравнений (18) отпадает, и для определения β получается следующее уравнение

$$K' = \frac{a + \frac{1}{3} \beta c}{P^2 c^2 (1 - \beta)^2} \quad (17)$$

Это уравнение дает возможность сразу определить β , после чего можно найти степень превращения $\gamma = \frac{2}{3} \beta$, и равновесные парциальные давления

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{NO}} &= \left(a + \frac{1}{3} \beta c \right) P \\ P_{\text{NO}_2} &= c (1 - \beta) P \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Уравнение (17) можно удобно решить графическим методом.

8) Влияние образования четырехоксида азота на равновесие абсорбции

Пользуясь уравнением Эпштейна (17), определим степень поглощения двуоксида азота β для разобранного выше случая, когда газ, содержащий 2,7% NO и 6,9% NO₂, абсорбируется 40%-ной азотной кислотой при атмосферном давлении и температуре 30° С.

Имеем

$$a = 0,027, \quad c = 0,069, \quad P = 1, \quad K'_1 = 3160.$$

Следовательно

$$\frac{0,027 + \frac{1}{3} 0,069 \beta}{(1 - \beta)^2} = 3160 \cdot 0,069^2$$

или

$$\frac{1,174 + \beta}{(1 - \beta)^2} = 45,1,$$

откуда $\beta = 0,656$, или 65,6%, в то время как выше, учитывая полимеризацию NO₂, было найдено 58,3%. Таким образом метод Эпштейна

*) Д. Эпштейн, Синтетическая азотная кислота, 1933; «Журн. хим. пром.» № 1, 44 (1933).

на дает преувеличенные значения степени поглощения. В приведенном примере разница достигает 7,1%.

При применении разбавленной азотной кислоты абсорбция протекает в значительной степени и в равновесной газовой фазе находится небольшое количество четырехоксида азота. В этом случае уравнение Эппштейна дает результаты, близкие к действительности. Например для разобранного выше случая абсорбции газа с содержанием 6% ($\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$) азотной кислотой крепостью 30% при атмосферном давлении и температуре 25°, применяя уравнение (17), получим

$$a = 0, \quad c = 0,06, \quad P = 1, \quad K' = 56\,300$$

$$\frac{\frac{1}{3} \cdot 0,06 \cdot \beta}{(1-\beta)^3} = 56\,300 \cdot 0,06^3$$

или

$$\frac{\beta}{(1-\beta)^3} = 608,$$

откуда $\beta = 0,887$.

Степень превращения NO_2 в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot 0,887 = 0,591, \text{ или } 59,1\%,$$

что незначительно отличается от вычисленного выше значения 58,5%, с учетом полимеризации NO_2 (см. стр. 159).

При абсорбции концентрированной азотной кислотой реакции далеко не доходят до конца, и в равновесии присутствует значительное количество четырехоксида азота. В этом случае, если не учитывать образования четырехоксида азота, могут возникать существенные ошибки.

Рассмотрим случай абсорбции с содержанием 6% ($\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$) азотной кислотой крепостью 50% при атмосферном давлении и температуре 25°. Пользуясь I методом, получим

$$P_{\text{NO}} = P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0, \quad P_{\text{NO}_2} = 0,06$$

$$\log K' = 2,66, \quad K' = 457$$

$$\log K_2 = -0,90, \quad K_2 = 0,126$$

$$1,371P_{\text{NO}_2}^3 + 15,9P_{\text{NO}_2}^2 + P_{\text{NO}_2} = 0,06,$$

откуда $P_{\text{NO}_2} = 0,026$.

Далее

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,026^2}{0,126} = 0,00536,$$

$$\beta = \frac{0,0600 - (0,026 + 2 \cdot 0,00536)}{0,0600} = 0,389.$$

Степень превращения NO_2 в азотную кислоту:

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot 0,389 = 0,260, \text{ или } 26,0\%,$$

что согласуется с табл. 27 Бердика и Фрида.

Применяя уравнение (17), получим

$$a = 0, \quad c = 0,06, \quad P = 1,$$

$$\frac{\frac{1}{3} \cdot 0,06 \cdot \beta}{(1-\beta)^3} = 457 \cdot 0,06^3$$

или

$$\frac{\beta}{(1-\beta)^2} = 4,94,$$

откуда $\beta = 0,526$.

В этом случае степень превращения NO_2 в азотную кислоту получается равной

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot 0,526 = 0,351, \text{ или } 35,1\%.$$

Следовательно при абсорбции 50%-ной азотной кислотой уравнение Эпштейна дает сильно преувеличенные результаты: разница в степени поглощения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ достигает 13,7% и в степени превращения в азотную кислоту—9,1%.

При давлениях выше атмосферного, если условия таковы, что абсорбция NO_2 протекает в значительной степени, уравнение Эпштейна дает результаты, близкие к действительности. Например, если газ, содержащий 2,7% NO и 6,9% NO_2 , абсорбируется 40%-ной азотной кислотой при температуре 30° и под давлением 8 ат, то по методу I следует, что $\beta = 87,0\%$, а по уравнению Эпштейна $\beta = 91,0\%$. Если же условия таковы, что абсорбция NO_2 протекает лишь в очень незначительной степени, то уравнение Эпштейна дает совершенно неправильные результаты (см. примечание на стр. 191).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Эпштейн, Синтетическая азотная кислота, 1933.
2. С. Burdick и Е. Freed, Равновесие между окисью азота, двуокисью азота и водными растворами азотной кислоты. Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 518 (1921).
3. Д. Чернобаев, К расчету абсорбции окислов азота, «Химстрой», № 3, 126 (1934).
4. Д. Эпштейн, К расчету процесса производства слабой азотной кислоты, «Журн. хим. пром.», № 1, 44 (1933).

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

РАСЧЕТЫ АБСОРБЦИИ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

1. АБСОРБЦИЯ ПОД АТМОСФЕРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Абсорбция нитрозных газов под атмосферным давлением производится обычно в башнях, наполненных насадкой и орошаемых разбавленной азотной кислотой. Газы проходят последовательно 7—8 башен, соприкасаясь с кислотой по принципу противотока. Физическое тепло, приносимое в абсорбционную установку нитрозными газами, равно как и тепло реакций, отводится путем охлаждения циркулирующей кислоты в холодильниках, орошаемых водой.

Схема башенной абсорбционной установки представлена на рис. 39.

Горячие нитрозные газы с температурой около 200° поступают в холодильную башню, где охлаждаются до 40° . При этом происходит конденсация большей части водяного пара и частичная абсорбция NO_2 . Кислота, вытекающая из нижней части холодильной башни, охлаждается в холодильнике и поступает в сборник, откуда центробежным насосом подается обратно на верх башни для орошения. В холодильной башне, благодаря конденсации водяного пара и частичной абсорбции, образуется кислота крепостью около 35 %. Эта кислота подается в сборник при 4-й абсорбционной башне.

После холодильной башни газы проходят последовательно 6 абсорбционных башен. Температура в этих башнях поддерживается около $25-30^{\circ}$. Каждая башня орошается кислотой при помощи специального центробежного насоса. В сборник 6-й башни подается вода. Образующаяся в этой башне слабая кислота направляется из сборника 6-й в сборник 5-й башни. Кислота, передвигаясь от башни к башне в противотоке с газом, становится более крепкой, и в 1-й абсорбционной башне концентрация достигает 50 % HNO_3 . Эта кислота отводится в виде готовой продукции.

Обычно при абсорбции под атмосферным давлением в азотную кислоту превращается около 90 % окиси азота, поступающей в абсорбционную систему. Часть оставшихся окислов азота поглощается раствором соды в щелочных башнях, после чего газы выпускаются в атмосферу.

Абсорбционные башни заполнены частично насадкой, причем, для более полного окисления остатков окиси азота, в последних башнях объем, занимаемый насадкой, делается меньше, и соответственно больше свободный объем.

Расчет процесса абсорбции нитрозных газов можно произвести двумя путями. Исходя из состава газа, поступающего на абсорбцию, и концен-

трации получаемой кислоты и предполагая, что между газом и кислотой в абсорбере устанавливается равновесие, подсчитывается количество и состав газа в соприкосновении с кислотой после поглощения. Затем, принимая во внимание определенное время окисления газа перед его поступлением на следующую абсорбцию, определяется, на сколько успеет окислиться при этом окись азота, и таким образом находится состав газа перед второй абсорбцией. Далее газ приводится в равновесие с кислотой во время второй абсорбции, после чего опять рассчитывается окисление окиси азота и т. д. Этот теоретический метод не может, разумеется, выявить действительного хода процесса абсорбции в башенной установке и дает лишь число поглощений, необходимых теоретически для получения данной степени абсорбции окислов азота. На самом деле, с одной стороны, в заводских условиях равновесие между окислами азота и азотной кислотой не успевает устанавливаться, с другой стороны, реакция окисления окиси азота протекает не только в частях башен, свободных от насадки, но также и в самой насадке.

Поэтому при прохождении газа через насадку выход азотной кислоты может быть как больше, так и меньше равновесного в зависимости от условий.

Для расчета объема насадки необходимо знать коэффициенты скоро-

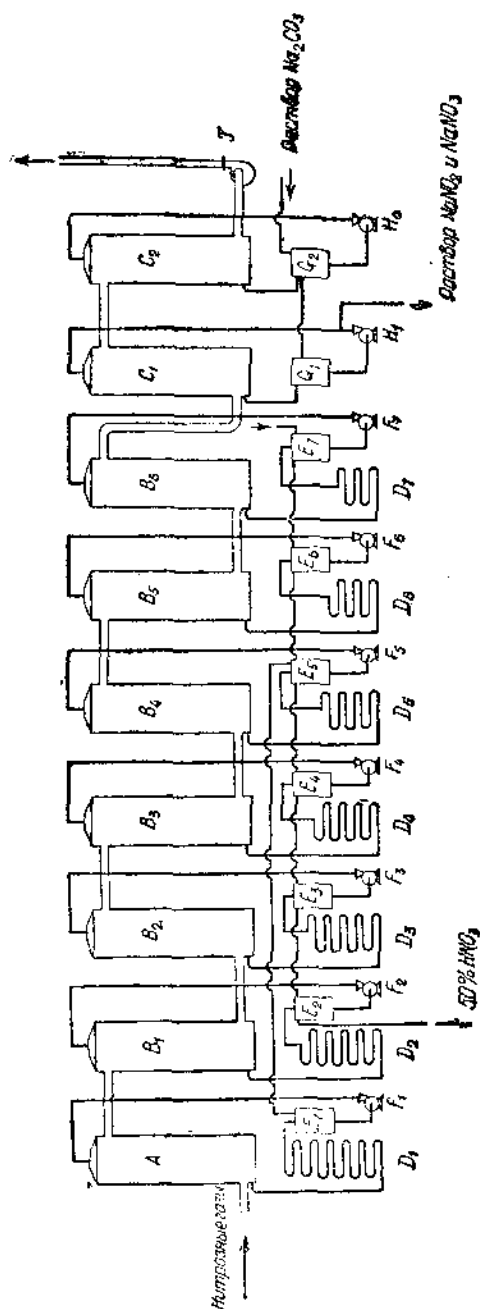


Рис. 39. Схема абсорбции азотистых газов под атмосферным давлением.

А—холодильная башня; В₁—В₆—абсорбционные башни; С₁—С₂—щелочные башни; D₁—D₇—холодильники для кислоты; E₁—E₇—сборники для кислоты; F₁—F₇—насосы для раствора NaNO₂ и NaNO₃; H₁—H₇—насосы для раствора NaNO₂ и NaNO₃; J—газовый вентилятор.

сти поглощения окислов азота единицей активной поверхности кислоты. Такие практические коэффициенты абсорбции вычислены Партингтоном и Паркером (I. Partington и L. Parker*) на основании опытов Райдила (E. Rideal). Необходимо отметить, что эти коэффициенты являются весьма приблизительными и определены в условиях, довольно сильно отличающихся от условий работы заводских абсорбционных башен. Отсутствие в настоящее время других более точных методов расчета заставляет изменять коэффициенты Партингтона и Паркера**).

Рассчитаем для сравнения процесс абсорбции нитрозных газов двумя указанными путями: а) предполагая, что между газом и кислотой устанавливается равновесие, и б) пользуясь коэффициентами Партингтона и Паркера.

Положим, что на абсорбцию поступает газ следующего состава (в процентах):

NO	8,8
O ₂	7,2
N ₂	70,1
H ₂ O	13,9
	100,0

(Этот состав был вычислен выше, см. стр. 104.)

Газ поступает в холодильную башню при температуре 200° и охлаждается в ней до 30°, причем конденсируется азотная кислота крепостью 40%. В дальнейших башнях также поддерживается температура 30°. Примем, что в окислительном объеме каждой башни время пребывания газа равно в среднем 50 сек., причем процесс происходит таким образом, что в каждой башне вначале окисляется NO, затем абсорбируется NO₂. Готовая азотная кислота, получаемая в первой абсорбционной башне, имеет крепость 50%.

Расчеты произведены, исходя из 100 молей нитрозного газа.

а) Расчет абсорбции при условии равновесия между газом и кислотой

1) Равновесие в холодильной башне

Выше было подсчитано (см. стр. 168), что для данных условий, после того как газ остынет до 30° и придет в равновесие с 40%-ной азотной кислотой, состав его будет следующий (в процентах):

NO	4,94
NO ₂	2,54
N ₂ O ₄	0,30
O ₂	5,25
N ₂	84,30
H ₂ O	2,67
	100,00

*) Journ. Soc. Chem. Ind., 38, № 6, 75, I (1919).

**) Д. Чернобаев предложил недавно [«Химстрой», 4, 190 (1934)] для расчета абсорбции окислов азота применять видоизмененный им метод Голла, Джексона и Лесли. Этот метод является по видимому более рациональным, сравнительно с методом Партингтона и Паркера. Объемы насадки, рассчитанные по Голлу, меньше рассчитанных по Партингтону.

Из 100 *молей* исходного нитрозного газа после конденсации воды и абсорбции NO_2 останется $84,77 \cdot 0,9810 = 83,15$ *моля* газа, в котором содержится *молей*:

NO	83,15 · 0,0494 =	4,11
NO ₂	83,15 · 0,0254 =	2,11
N ₂ O ₄	83,15 · 0,0030 =	0,25
O ₂	83,15 · 0,0525 =	4,36
N ₂	83,15 · 0,8430 =	70,10
H ₂ O	83,15 · 0,0267 =	2,22
		83,15

2) Материальный баланс холодильной башни

На 100 *молей* нитрозного газа, поступающего на абсорбцию.

Приход:

NO	8,8 · 30 =	264 г
O ₂	7,2 · 32 =	230 »
N ₂	70,1 · 28 =	1962 »
H ₂ O	13,9 · 18 =	250 »
	Всего	2706 г

Расход:

Газ после абсорбции	{	NO	4,11 · 30 =	123 г
		NO ₂	2,11 · 46 =	97 »
		N ₂ O ₄	0,25 · 92 =	23 »
		O ₂	4,36 · 32 =	140 »
		N ₂	70,10 · 28 =	1962 »
		H ₂ O	2,22 · 18 =	40 »
				2385 г . . . 2385 г
Образовавшаяся кислота	{	HNO ₃	2,03 · 63 =	128 г
		H ₂ O	(11,68 — $\frac{2,03}{2}$) · 18 =	192 »
				320 г . . . 320 г
				Всего . . . 2705 г

3) Окисление NO в 1-й абсорбционной башне

Пользуясь приведенными выше графическими методами, определим, насколько успеет окислиться окись азота при данных условиях в течение 50 сек.

Применяя метод Тодда, имеем:

$$a = \frac{4,94}{2} = 2,47; \quad b = 5,25; \quad \tau = 50;$$

$$k\% = 0,00429; \quad p = \frac{5,25}{2,47} = 2,12;$$

$$k\% a^2 \tau = 0,00429 \cdot 2,47^2 \cdot 50 = 1,31.$$

По диаграмме (рис. 34) находим $\alpha = 67\%$. Приблизительно степень окисления NO можно определить также сразу по диаграмме рис. 33.

Состав газа после окисления:

NO	4,11 · 0,33 = 1,36	моля	1,66%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	2,61 + 4,11 · 0,67 = 5,36	"	6,53%
O ₂	4,36 - $\frac{4,11 \cdot 0,67}{2}$ = 2,98	"	3,63%
N ₂	70,10	"	85,48%
H ₂ O	2,22	"	2,70%
Всего	82,02	моля	100,00%

4) Поглощение NO₂ в 1-й абсорбционной башне

При расчете положения равновесия абсорбции воспользуемся таблицей Чернобаева (табл. 28). При этом, для определения количества образовавшейся азотной кислоты, не требуется подсчитывать отдельно содержание в газовой смеси четырехоксида азота, а достаточно вычислить сумму NO₂ + 2N₂O₄ и рассчитывать степень превращения ее в азотную кислоту. В целях упрощения расчетов будем пренебрегать в дальнейшем присутствием в газовой фазе паров воды, для чего предположим, что вся поступающая вода (2,22 моля) конденсируется и присоединяется к воде, подаваемой на орошение последней абсорбционной башни.

Имеем

$$100a = 1,66, \quad 100c = 6,53, \quad P = 1,$$

$$\frac{100}{3} (c + 3a) P = \frac{1}{3} (6,53 + 3 \cdot 1,66) = 3,837.$$

Пользуясь табл. 28, найдем, что при поглощении 50%-ной кислотой, значению $\frac{100}{3} (c + 3a) P = 3,837$ отвечает следующая величина 100X

$$100X = 1 + \frac{3,837 - 2,478}{1,510} = 1,90.$$

Следовательно содержание окиси азота в равновесной газовой смеси равно 1,90%.

Степень превращения NO₂ + 2N₂O₄ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{1,90 - 1,66}{0,5 \cdot 6,53} = 0,073, \quad \text{или } 7,3\%$$

Степень абсорбции NO₂ + 2N₂O₄

$$\beta = \frac{3}{2} \cdot 7,3 = 11,0\%.$$

Состав газа после абсорбции:

NO	1,36 + $\frac{1}{3} 5,36 \cdot 0,11 = 1,56$	моля	1,97%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	5,36 · 0,89 = 4,77	"	6,01%
O ₂	2,98	"	3,75%
N ₂	70,10	"	88,27%
Всего	79,41	моля	100,00%

5) Концентрация азотной кислоты во 2-й абсорбционной башне

В первой абсорбционной башне образовалось азотной кислоты

$$5,36 \cdot 0,073 = 0,39 \text{ моля.}$$

Положим, что общий коэффициент кислотной абсорбции установки равен 90%, т. е. что окись азота, поступающая на установку, на 90% превращается в азотную кислоту. Тогда из 100 *молей* исходного нитрозного газа получится всего азотной кислоты $8,8 \cdot 0,9 = 7,92$ *моля*. Для образования этого количества азотной кислоты по реакции $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ требуется $\frac{7,92}{2} = 3,96$ *моля* воды. Так как в первой абсорбционной башне получается кислота крепостью 50%, то для разбавления образовавшихся 7,92 *моля* HNO_3 требуется воды

$$\frac{7,92 \cdot 63}{18} = 27,70 \text{ моля.}$$

Всего необходимо воды

$$3,96 + 27,70 = 31,66 \text{ моля.}$$

С нитрозными газами поступает 13,90 *моля* воды, поэтому к кислоте, орошающей последнюю башню, нужно добавлять

$$31,66 - 13,90 = 17,76 \text{ моля воды.}$$

В 1-й абсорбционной башне образуется 0,39 *моля* азотной кислоты, следовательно в остальных башнях образуется

$$7,92 - 0,39 = 7,53 \text{ моля } \text{HNO}_3.$$

Это количество HNO_3 поступает из 2-й абсорбционной башни в 1-ю.

Для образования 0,39 *моля* HNO_3 требуется 0,20 *моля* H_2O . Из 1-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится 27,70 *моля* воды. Поступает в 1-ю абсорбционную башню $27,70 + 0,20 = 27,90$ *моля* воды.

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие в 1-ю абсорбционную башню

HNO_3	$7,53 \cdot 63 = 474 \text{ г}$
H_2O	$27,90 \cdot 18 = 503 \text{ г}$
Всего	977 г

Концентрация кислоты во 2-й абсорбционной башне

$$\frac{474 \cdot 100}{977} = 48,5\% \text{ } \text{HNO}_3.$$

б) Окисление NO во 2-й абсорбционной башне

Применяя метод Тодда, имеем

$$a = \frac{1,97}{2} = 0,985; \quad b = 3,75; \quad \tau = 50;$$

$$k\% = 0,00429; \quad p = \frac{3,75}{0,985} = 3,8;$$

$$k\% a^2 \tau = 0,00429 \cdot 0,985^2 \cdot 50 = 0,21.$$

По диаграмме (рис. 34) находим $\alpha = 42\%$.

Состав газа после окисления

NO	$1,56 \cdot 0,58 = 0,90$ <i>моля</i>	1,14%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	$4,77 + 1,56 \cdot 0,42 = 5,43$ "	6,87%
O_2	$2,98 - \frac{1,56 \cdot 0,42}{2} = 2,65$ "	3,36%
N_2	70,10 "	88,63%
Всего	79,08 <i>моля</i>	100,00%

7) Поглощение NO_2 во 2-й абсорбционной башне
Имеем

$$100a = 1,14; \quad 100c = 6,87; \quad P = 1;$$

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(6,87 + 3 \cdot 1,14) = 3,430.$$

Интерполируя данные табл. 28, найдем, что при поглощении 48,5%-ной кислотой, если $100x = 1$, то $\frac{100}{3}(c + 3a)P = 2,309$, а если $100x = 2$, то $\frac{100}{3}(c + 3a)P = 3,755$. Следовательно значению $\frac{100}{3}(c + 3a)P = 3,430$ отвечает следующая величина $100x$:

$$100x = 1 + \frac{3,430 - 2,309}{3,755 - 2,309} = 1,78.$$

Таким образом содержание окиси азота в равновесной газовой смеси равно 1,78%.

Степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{1,78 - 1,14}{0,5 \cdot 6,87} = 0,186, \text{ или } 18,6\%.$$

Степень абсорбции $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$

$$\beta = \frac{3}{2} \cdot 18,6 = 27,9\%.$$

Состав газа после абсорбции:

NO	$0,90 + \frac{1}{3} 5,43 \cdot 0,279 = 1,41$	моля . .	1,81%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	$5,43 \cdot 0,721 = 3,91$	" . .	5,01%
O_2	2,65	" . .	3,40%
N_2	70,10	" . .	89,78%
Всего . . .		78,07 моля . . .	100,00%

8) Концентрация кислоты в 3-й абсорбционной башне

Во 2-й абсорбционной башне образовалось азотной кислоты

$$5,43 \cdot 0,186 = 1,01 \text{ моля } \text{HNO}_3.$$

Поступает HNO_3 из 3-й во 2-ю башню

$$7,53 - 1,01 = 6,52 \text{ моля}.$$

Для образования 1,01 моля HNO_3 требуется 0,51 моля H_2O . Из 2-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится 27,90 моля воды. Поступает во вторую абсорбционную башню $27,90 + 0,51 = 28,41$ моля воды.

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие из 3-й во 2-ю башню:

HNO_3	$6,52 \cdot 63 = 411$	г
H_2O	$28,41 \cdot 18 = 512$	"
Всего . . .		923 г

Концентрация кислоты в 3-й абсорбционной башне:

$$\frac{411 \cdot 100}{923} = 44,5\% \text{ } \text{HNO}_3.$$

9) Окисление NO в 3-й абсорбционной башне

$$p = \frac{3,40}{0,905} = 3,9; \quad k_{\%} a^2 \tau = 0,00429 \cdot 0,905^2 \cdot 50 = 0,175.$$

По диаграмме (рис. 34) находим $\alpha = 38\%$.

Состав газа после окисления:

NO	1,41 · 0,62 = 0,87 моля	1,12%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	3,91 + 1,41 · 0,38 = 4,45 "	5,72%
O ₂	2,65 — $\frac{1,41 \cdot 0,38}{2}$ = 2,38 "	3,06%
N ₂	70,10 "	90,10%
Всего	77,80 моля	100,00%

10) Поглощение NO₂ в 3-й абсорбционной башне

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(5,72 + 3 \cdot 1,12) = 3,027.$$

При поглощении 44,5%-ной кислотой, если $100x = 1$, то

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = 1,881,$$

а если $100x = 2$, то

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = 3,165.$$

Следовательно

$$100x = 1 + \frac{3,027 - 1,881}{3,165 - 1,881} = 1,89.$$

Степень превращения NO₂ + 2N₂O₄ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{1,89 - 1,12}{0,5 \cdot 5,72} = 0,269, \text{ или } 26,9\%.$$

Степень абсорбции NO₂ + 2N₂O₄

$$\beta = \frac{3}{2} 26,9 = 40,4\%.$$

Состав газа после абсорбции

NO	0,87 + $\frac{1}{3}$ 4,45 · 0,404 = 1,47 моля	1,92%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	4,45 · 0,596 = 2,65 "	3,46%
O ₂	2,38 "	3,11%
N ₂	70,10 "	91,51%
Всего	76,60 моля	100,00%

11) Концентрация кислоты в 4-й абсорбционной башне

В 3-й абсорбционной башне образовалось азотной кислоты

$$4,45 \cdot 0,269 = 1,20 \text{ моля HNO}_3.$$

Поступает HNO₃ из 4-й в 3-ю башню

$$6,52 - 1,20 = 5,32 \text{ моля}$$

Для образования 1,20 моля HNO₃ требуется 0,60 моля H₂O. Из 3-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится 28,41 моля H₂O. Поступает в 3-ю башню 28,41 + 1,20 = 29,61 моля H₂O.

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие из 4-й в 3-ю башню

HNO_3	$5,32 \cdot 63 = 335 \text{ г}$
H_2O	$29,61 \cdot 18 = 533 \text{ г}$
Всего	868 г

Концентрация кислоты в 4-й абсорбционной башне:

$$\frac{335 \cdot 100}{868} = 38,6\% \text{ HNO}_3.$$

Кислота в 4-й абсорбционной башне получается путем смешивания кислоты, образующейся в этой башне, с кислотами, поступающими из 5-й абсорбционной и из холодильной башен.

12) Окисление NO в 4-й абсорбционной башне

$$p = \frac{3,11}{0,96} = 3,24; \quad k\%a^2\tau = 0,00429 \cdot 0,96^2 \cdot 50 = 0,197.$$

По диаграмме (рис. 34) находим $\alpha = 38\%$.

Состав газа после окисления:

NO	0,91 моля . .	1,19%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	3,21 » . .	4,21%
O_2	2,10 » . .	2,75%
N_2	70,10 » . .	91,85%
Всего	76,32 моля . . .	100,00%

13) Поглощение NO_2 в 4-й абсорбционной башне

$$\frac{100}{3}(c + 3a)P = \frac{1}{3}(4,21 + 3 \cdot 1,19) = 2,593.$$

$$100x = 1 + \frac{2,593 - 1,521}{2,678 - 1,521} = 1,93.$$

Степень превращения $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{1,93 - 1,19}{0,5 \cdot 4,21} = 0,352, \text{ или } 35,2\%.$$

Степень абсорбции $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$

$$\beta = \frac{3}{2} \cdot 35,2 = 52,9\%.$$

Состав газа после абсорбции:

NO	1,48 моля . . .	1,97%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	1,51 » . . .	2,01%
O_2	2,10 » . . .	2,79%
N_2	70,10 » . . .	93,23%
Всего	75,19 моля . . .	100,00%

14) Концентрация кислоты в 5-й абсорбционной башне

В 4-й абсорбционной башне образовалось азотной кислоты

$$3,21 \cdot 0,352 = 1,13 \text{ моля HNO}_3.$$

Поступает в 4-ю башню

$$5,32 - 1,13 = 4,19 \text{ моля HNO}_3.$$

Из холодильной в 4-ю абсорбционную башню поступает 2,03 моля HNO_3 . Из 5-й в 4-ю башню поступает $4,19 - 2,03 = 2,16$ моля HNO_3 .

Для образования 1,13 моля HNO_3 требуется 0,56 моля H_2O . Из 4-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится 29,61 моля H_2O . Поступает в 4-ю башню $29,61 + 0,56 = 30,17$ моля H_2O . При этом из холодильной башни поступает 10,67 моля H_2O и из 5-й абсорбционной башни $30,17 - 10,67 = 19,50$ моля H_2O .

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие из 5-й в 4-ю башню:

$$\begin{array}{lcl} \text{HNO}_3 & \dots\dots & 2,16 \cdot 63 = 136 \text{ г} \\ \text{H}_2\text{O} & \dots\dots & 19,50 \cdot 18 = 351 \text{ »} \\ \hline \text{Всего} & \dots\dots & 487 \text{ г} \end{array}$$

Концентрация кислоты в 5-й башне:

$$\frac{136 \cdot 100}{487} = 27,9\% \text{ HNO}_3.$$

15) Окисление NO и поглощение NO_2 в 5-й и 6-й абсорбционных башнях

Произведя расчет 5-й и 6-й башен, получим результаты, приведенные в табл. 29.

После 6-й абсорбционной башни остается непоглощенных окислов азота $1,26 + 0,25 = 1,51$ моля, что составляет по отношению к поступающему на абсорбцию количеству NO $\frac{1,51 \cdot 100}{8,80} = 17,2\%$. Следовательно общая степень кислотной абсорбции равна 82,8%.

16) Сводка результатов расчета окисления и абсорбции

На основании полученных данных составлена табл. 30.

17) Проверка расчетов

Полученные результаты можно проверить, принимая во внимание, что для образования 1 моля HNO_3 необходимо окислить 1,5 моля NO до NO_2 (стр. 152), а также и то, что при окислении 1 моля NO до NO_2 расходуется 0,5 моля O_2 .

В абсорбционной системе всего окислилось 11,13 моля NO до NO_2 . В га-

Таблица 29

Окисление NO и поглощение NO_2 в 5-й и 6-й башнях

Башня	Окисление NO										Поглощение NO ₂										Конц. кислоты в %					
	Состав газа после окисления										Состав газа после поглощения															
	NO		NO ₂ +2N ₂ O ₄		O ₂		N ₂		всего		γ, %		β, %		NO		NO ₂ +2N ₂ O ₄		O ₂			N ₂		всего		образов. HNO ₃ , моли
	моли	%	моли	%	мо- ли	%	моли	%	моли	%	%	%	мо- ли	%	мо- ли	%	мо- ли	%	мо- ли	%		моли	%	моли	%	
5	34	0,98	1,31	2,01	2,68	1,85	2,47	70,10	93,54	74,94	46,36	51,45	1,96	0,82	1,85	2,50	70,10	94,72	74,01	0,93	27,9					
6	32	0,99	1,34	1,07	1,45	1,62	2,20	70,10	95,01	73,78	51,17	61,26	1,72	0,34	1,62	2,21	70,10	95,73	73,23	0,55	17,7					

Таблица 30

Результаты расчета процесса абсорбции при условии равновесия между газом и кислотой

Башня	Концентрация кислоты, % HNO_3	Окисление NO			Поглощение NO_2				
		% окисления входящей NO , α	окислилось NO , моли	% от общего количества	% абсорбции NO_2 , β	образовалось HNO_3 , моли	% от общего поглощения	% от вступившей NO	выход HNO_3 после каждой башни в % от вступившей NO
Холодильная	40,0	65	5,66	50,9	53,9	2,03	28,0	23,2	23,2
1 абсорбцион.	50,0	67	2,75	24,7	11,0	0,39	5,4	4,5	27,7
2 " . . .	48,5	42	0,66	5,9	27,9	1,01	14,0	11,6	39,2
3 " . . .	44,5	38	0,54	4,9	40,4	1,20	16,6	13,7	53,0
4 " . . .	38,6	38	0,56	5,0	52,9	1,13	15,6	12,9	65,9
5 " . . .	27,9	34	0,50	4,5	69,5	0,93	12,8	10,6	76,5
6 " . . .	17,7	32	0,46	4,1	76,7	0,55	7,6	6,3	82,8
Всего . . .	—	—	11,13	100,0	—	7,24	100,0	82,8	—

ве, выходящем из 6-й башни, находится 0,25 моля NO_2 , следовательно $11,13 - 0,25 = 10,88$ моля NO окислилось до NO_2 и абсорбировалось. При этом должно было получиться $\frac{10,88}{1,5} = 7,25$ моля HNO_3 , что согласуется с вычисленным выше суммарным количеством HNO_3 , образующимся во всех башнях (невязка 0,01 моля).

Для окисления 11,13 моля NO требуется 5,57 моля O_2 . В абсорбционную систему входит 7,20 моля и выходит 1,62 моля O_2 , следовательно расходуется на окисление $7,20 - 1,62 = 5,58$ моля O_2 (невязка 0,01 моля).

Из приведенных расчетов следует, что в установке, состоящей из одной холодильной и шести абсорбционных башен, превращается в азотную кислоту 82,8 % поступающей окиси азота. В действительности при принятых условиях степень кислотной абсорбции обычно выше и составляет около 90 %. Таким образом метод расчета, предполагающий, что между газом и кислотой устанавливается равновесие, дает пониженное значение степени абсорбции, что объясняется, как уже отмечено выше, тем, что окись азота окисляется не только в частях башен, свободных от насадки, но также и в самой насадке во время процесса абсорбции, что не было принято во внимание при расчете.

б) Расчет абсорбции на основании коэффициентов Партингтона и Паркера

1) Уравнение абсорбции

Рассмотрим башню, наполненную насадкой высотой x метров с поперечным сечением A кв. метров. Возьмем горизонтальное сечение.

на расстоянии x метров от основания башни и другое сечение на расстоянии $x + dx$ метров. Между этими сечениями находится элемент башни, занимающий объем Adx (см. рис. 40).

Положим, что в рассматриваемом элементе имеется свободное пространство $d\Phi$ м³, причем

$$d\Phi = A/dx,$$

где f —свободный объем в 1 м³ башни.

Положим также, что поверхность насадки в элементе равна ds м², причем

$$ds = qAdx,$$

где q —поверхность насадки (в м²) в 1 м³ башни.

Обозначим:

концентрацию NO₂ в газе, входящем в элементарное сечение C

• NO₂ в газе, выходящем из элементарного сечения $C - dC$

• NO₂ в газе, входящем в башню C_0

• NO₂ в газе, выходящем из башни C_1

объем поступающего газа в 1 мин . . . V м³

коэффициент абсорбции, т. е. количество NO₂, абсорбируемое и превращаемое в HNO₃ в 1 мин. на 1 м² поверхности кислоты k'

объем всей насадки Q м³

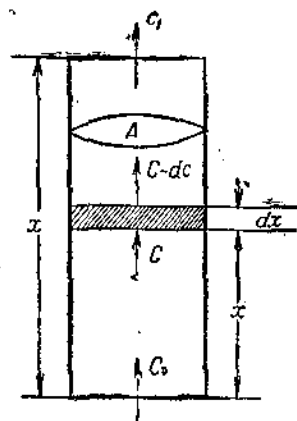


Рис. 40. Абсорбция NO₂ в башне с насадкой.

Примем, что коэффициент абсорбции k' пропорционален концентрации в газе NO₂ при данной крепости кислоты и температуре, т. е.

$$k' = KC.$$

Время пребывания газа в рассматриваемом элементе башни равно

$$\frac{d\Phi}{V} \text{ мин.}$$

Количество NO₂, абсорбированное в элементе за это время,

$$\frac{k' ds d\Phi}{V}.$$

Содержание NO₂ в $d\Phi$ м³ газа, входящего в элемент,

$$Cd\Phi.$$

Содержание NO₂ в $d\Phi$ м³ газа, выходящего из элемента,

$$(C - dC)d\Phi.$$

Изменение содержания NO₂

$$(C - dC)d\Phi - Cd\Phi = -dCd\Phi.$$

Если нет потерь, то изменение содержания в газе NO₂ равно абсорбированному количеству

$$-dCd\Phi = \frac{k' ds d\Phi}{V}$$

или

$$-dC = \frac{k' ds}{V} = \frac{KC ds}{V} = \frac{Kcq Adx}{V}$$

$$-\frac{dC}{C} = \frac{KqA}{V} dx.$$

Интегрируя в пределах от $C = C_0$ и $x = 0$ до $C = C_1$ и $x = X$ (для всей башни), получим

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = \frac{KqAX}{V}.$$

Объем насадки $Q = AX$.

Следовательно

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = \frac{KqQ}{V}$$

или

$$\log \frac{C_0}{C_1} = \frac{K}{2,303} \cdot \frac{qQ}{V}. \quad (1)$$

Этим уравнением Партингтона и Паркера можно пользоваться для расчета абсорбционного объема. При этом предполагается, что концентрация кислоты во всех частях одной башни постоянна, что близко к действительности благодаря большому количеству циркулирующей кислоты. В концентрацию двуокиси азота (C_0 или C_1) следует включать также содержание в газе четырехокси ($2N_2O_4$).

Если объем насадки известен и требуется рассчитать степень абсорбции NO_2 в поступающем в башню газе, то уравнение (1) можно преобразовать следующим образом.

Обозначим попрежнему степень превращения NO_2 в азотную кислоту через γ . Тогда $C_1 = C_0(1 - \gamma)$ и $\log = \frac{C_0}{C_1} = \log \frac{1}{1 - \gamma}$.

Следовательно

$$\log(1 - \gamma) = -\frac{K}{2,303} \cdot \frac{qQ}{V}. \quad (2)$$

Это уравнение дает возможность сразу определить γ , если K , q , Q и V известны.

В табл. 31 приведены числовые значения коэффициента $\frac{K \cdot 10^3}{2,303}$, полученные Партингтоном и Паркером и пересчитанные для непосредственных расчетов в метрической системе мер *).

Переходим к расчету процесса абсорбции, пользуясь коэффициентами Партингтона и Паркера.

2) Газ, поступающий на абсорбцию

Сохраняя прежними исходный состав газа и условия абсорбции, примем, что из холодильной башни после конденсации всей воды и абсорбции части NO_2 будет выходить газ следующего состава (см. сгр. 175):

NO	4,11 моля	5,06 %
$NO_2 + 2N_2O_4$	2,61 "	3,22 %
O_2	4,36 "	5,37 %
N_2	70,10 "	86,35 %
Всего		81,18 моля 100,00 %

В уравнениях (1) и (2) член $\frac{qQ}{V}$ представляет поверхность насадки в одной башне, приходящуюся на 1 м³ газа, поступающего в 1 мин.

*) Числовые значения K , даваемые Партингтоном и Паркером, помножены на $\frac{0,3048}{2,303} = 0,132$ для перехода от футов к метрам.

Таблица 31

Числовые значения коэффициента $\frac{K \cdot 10^3}{2,303}$ для абсорбции NO_2

% NO_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура 50° С										
5	2,60	2,60	2,71	2,83	3,05	3,34	3,58	3,74	3,87	3,96
10	3,42	3,27	3,25	3,37	3,49	3,63	3,77	3,84	3,95	3,96
16	2,07	2,07	2,10	2,28	2,49	2,80	3,05	3,26	3,42	3,52
25	1,45	1,45	1,47	1,55	1,73	2,07	2,28	2,61	2,80	2,94
37	0,83	0,83	0,864	0,881	0,954	1,04	1,13	1,21	1,32	1,40
42	0,621	0,621	0,621	0,621	0,673	0,761	0,828	0,906	1,016	1,12
52	0,259	0,207	0,207	0,234	0,290	0,363	0,474	0,584	0,691	0,797
60	0,104	0,104	0,104	0,104	0,145	0,226	0,342	0,441	0,554	0,754
Температура 40° С										
5	3,85	3,47	3,39	3,42	3,46	3,58	3,67	3,74	3,78	3,82
10	3,22	3,22	3,29	3,34	3,42	3,47	3,67	3,77	3,84	3,87
16	2,90	3,01	3,11	3,18	3,27	3,41	3,50	3,58	3,63	3,67
25	2,60	2,49	2,52	2,65	2,80	2,90	2,98	3,03	3,09	3,14
37	2,28	2,07	1,97	1,97	2,07	2,18	2,28	2,34	2,39	2,44
42	1,97	1,77	1,66	1,69	1,74	1,87	1,97	2,06	2,14	2,18
52	1,56	1,24	1,14	1,12	1,18	1,33	1,48	1,61	1,73	1,81
60	0,467	0,337	0,346	0,428	0,519	0,692	0,902	1,12	1,30	1,48
Температура 30° С										
5	3,01	2,80	2,94	3,14	3,27	3,42	3,53	3,60	3,69	3,74
10	2,80	2,80	2,94	3,14	3,27	3,42	3,55	3,67	3,75	3,80
16	2,59	2,69	2,91	3,06	3,22	3,36	3,46	3,53	3,58	3,63
25	2,39	2,49	2,77	2,08	3,09	3,14	3,22	3,26	3,29	3,33
37	2,18	2,18	2,26	2,42	2,59	2,78	2,90	3,01	3,06	3,12
42	2,07	1,91	2,01	2,15	2,39	2,59	2,76	2,88	2,98	3,05
52	1,86	1,45	1,48	1,64	1,89	2,28	2,52	2,72	2,88	2,98
60	0,984	0,726	0,758	0,984	1,37	1,85	2,20	2,47	2,69	2,80

Положим, что в нашем случае башенной установки, работающей под атмосферным давлением, $\frac{qQ}{V} = 100$.

3) Окисление NO в 1-й абсорбционной башне

$$p = \frac{5,37}{2,53} = 2,12; k_{0,10} a^2 \tau = 0,00429 \cdot 2,53^2 \cdot 50 = 1,37.$$

По диаграмме (рис. 34) находим $\alpha = 69\%$.

Состав газа после окисления:

NO	$4,11 \cdot 0,31 = 1,27$ моля	1,59%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$	$2,61 + 4,11 \cdot 0,69 = 5,44$ »	6,82%
O_2	$4,36 - 0,5 \cdot 4,11 \cdot 0,69 = 2,94$ »	3,69%
N_2	70,10 »	87,90%
Всего	79,75 моля	100,00%

4) Поглощение NO_2 в 1-й абсорбционной башне
Пользуемся уравнением (2)

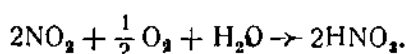
$$\log(1 - \gamma) = -\frac{K}{2,303} \cdot \frac{q \cdot Q}{V} = -\frac{K}{2,303} \cdot 100.$$

Из табл. 31 путем интерполяции находим числовое значение коэффициента $\frac{K}{2,303}$ для температуры 30° , содержание в газе $6,82\%$ NO_2 и кислота крепостью 50% :

$$\frac{K}{2,303} = 2,53 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно $\log(1 - \gamma) = -0,253$ и $\gamma = 0,441$, или $44,1\%$.

В коэффициентах K Партингтона и Паркера включено окисление окиси азота и поэтому при расчете следует принять, что все количество абсорбируемой NO_2 превращается в азотную кислоту по реакции



Состав газа после поглощения

NO	1,27 моля	1,66%
$\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5$	$5,44 \cdot 0,559 = 3,04$ *	3,96%
O_2	$2,94 - 0,25 \cdot 5,44 \cdot 0,441 = 2,34$ *	3,05%
N_2	70,10 *	91,33%

Всего 76,75 моля 100,00%

5) Концентрация азотной кислоты во 2-й абсорбционной башне

В первой абсорбционной башне образовалось азотной кислоты
 $5,44 \cdot 0,441 = 2,40$ моля.

Принимая попрежнему общий коэффициент кислотной абсорбции установки равным 90% , получим, что из 2-й абсорбционной башни в 1-ю поступает

$$7,92 - 2,40 = 5,52 \text{ моля } \text{HNO}_3.$$

Для образования $2,40$ моля HNO_3 требуется $1,20$ моля H_2O . Из 1-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится $27,70$ моля воды. Поступает в 1-ю абсорбционную башню

$$27,70 + 1,20 = 28,90 \text{ моля } \text{H}_2\text{O}.$$

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие в 1-ю абсорбционную башню,

HNO_3	$5,52 \cdot 63 = 348$ г
H_2O	$28,90 \cdot 18 = 521$ *

Всего 869 г

Концентрация кислоты во второй абсорбционной башне:

$$\frac{348 \cdot 100}{869} = 40,1\%.$$

Кислота во 2-й абсорбционной башне получается путем смешивания кислоты, образующейся в этой башне, с кислотами, поступающими из 3-й абсорбционной и холодильной башен.

6) Окисление NO и поглощение NO₂ во 2-й абсорбционной башне

$$p = \frac{3,05}{0,83} = 3,7; \quad k_{0,6} a^2 \tau = 0,00429 \cdot 0,83^2 \cdot 50 = 0,148;$$

$$\alpha = 35\%.$$

Состав газа после окисления

NO	1,27 · 0,65 = 0,83 моля	1,08%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	3,04 + 1,27 · 0,35 = 3,48 *	4,55%
O ₂	2,34 - 0,5 · 1,27 · 0,35 = 2,12 *	2,77%
N ₂	70,10 *	91,60%

Всего . . . 76,53 моля 100,00%

Для температуры 30° содержания в газе 4,55% NO₂ и кислота крепостью 40%, получим

$$\frac{K}{2,303} = 2,38 \cdot 10^{-3},$$

$$\log(1 - \gamma) = -0,238,$$

$$\gamma = 0,422, \text{ или } 42,2\%.$$

Состав газа после поглощения

NO	0,83 моля	1,11%
NO ₂ + 2N ₂ O ₄	3,48 · 0,578 = 2,01 *	2,69%
O ₂	2,12 - 0,25 · 3,48 · 0,422 = 1,75 *	2,34%
N ₂	70,10 *	93,86%

Всего . . . 74,69 моля 100,00%

7) Концентрация азотной кислоты в 3-й абсорбционной башне

Во 2-й абсорбционной башне образовалось азотной кислоты

$$3,48 \cdot 0,422 = 1,47 \text{ моля HNO}_3.$$

Поступает во 2-ю башню

$$5,52 - 1,47 = 4,05 \text{ моля HNO}_3.$$

Из холодильной во 2-ю абсорбционную башню поступает 2,03 моля HNO₃. Из 3-й во 2-ю башню поступает 4,05 - 2,03 = 2,02 моля HNO₃.

Для образования 1,47 моля HNO₃ требуется 0,74 моля H₂O. Из 2-й абсорбционной башни вместе с кислотой отводится 28,90 моля воды. Поступает во 2-ю башню 28,90 + 0,74 = 29,64 моля H₂O. При этом из холодильной башни поступает 10,67 моля H₂O и из 3-й абсорбционной башни 29,64 - 10,67 = 18,97 моля H₂O.

Весовые количества азотной кислоты и воды, поступающие из 3-й во 2-ю башню:

HNO ₃	2,02 · 63 = 127 г
H ₂ O	18,97 · 18 = 342 *

Всего . . . 469 г

Концентрация кислоты в 3-й абсорбционной башне:

$$\frac{127 \cdot 100}{469} = 27,1\% \text{ HNO}_3.$$

Таблица 32

Окисление NO и поглощение NO₂ в 3, 4 и 5-й башнях

Доза г/га	з, %	Окисление NO										Поглощение NO ₂										Конд. кислоты		
		Состав газа после окисления										Состав газа после поглощения												
		NO		NO ₂ +2N ₂ O ₄		O ₂		N ₂		всего		NO		NO ₂ +2N ₂ O ₄		O ₂		N ₂		всего			образ. HNO ₃ молл	
		мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%	мо- л/л	%		мо- л/л	%
		К · 10 ⁴ 2,303	1, %																					
3	22	0,65	0,87	2,19	2,94	1,66	2,23	70,10	10,93	96	74,60	2,67	45,90	650,89	1,18	1,61	1,41	1,92	70,10	10,95	58	73,34	1,01	27,1
4	15	0,55	0,75	1,28	1,75	1,36	1,86	70,10	10,95	64	73,29	2,68	46,00	550,76	0,69	0,95	1,21	1,67	70,10	10,96	62	72,55	0,59	15,4
5	12	0,48	0,66	0,76	1,05	1,18	1,63	70,10	10,96	66	72,52	2,93	49,00	480,67	0,39	0,54	1,09	1,51	70,10	10,97	28	72,06	0,37	6,9

8) Окисление NO и поглощение NO₂ в 3, 4 и 5-й башнях

Произведя расчет 3, 4 и 5-й башен, получим результаты, приведенные в табл. 32.

После 5-й абсорбционной башни остается непоглощенных окислов азота $0,48 + 0,39 = 0,87$ *моль*, что составляет по отношению к поступающему на абсорбцию количеству NO

$$\frac{0,87 \cdot 100}{8,80} = 9,9\%$$

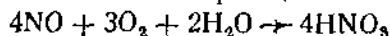
Следовательно общая степень кислотной абсорбции равна 90,1%.

9) Сводка результатов расчета окисления и абсорбции

На основании полученных данных составлена табл. 33.

10) Проверка расчетов

Для образования 7,87 моля HNO_3 из окиси азота по реакции



требуется $\frac{7,87 \cdot 3}{4} = 5,90$ моля кислорода.

Для окисления 0,39 моля NO до NO₂ требуется 0,20 моля кислорода. Всего расход кислорода равен 5,90 + 0,20 = 6,10 моля.

В абсорбционную систему входит 7,20 моля и выходит 1,09 моля кислорода, следовательно расходуется на окисление $7,20 - 1,09 = 6,11$ моля O_2 (невязка 0,01 моля).

Настоящий расчет, основанный на коэффициентах Партингтона и Паркера, показывает, что в пяти абсорбционных башнях, при выбранных условиях температуры, поверхности насадки и концентрации получаемой кислоты, превращается в азотную кислоту 90% поступающей окиси азота. Этот метод расчета дает результаты, более близкие к действительности сравнительно с рассмотренным выше методом, при котором предполагалось, что в каждой башне устанавливается равновесие. Необ-

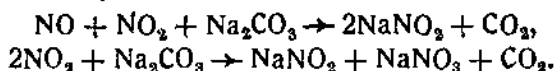
Таблица 33

Результаты расчета процесса абсорбции на основании коэффициентов Партингтона и Паркера

Башня	Концентрация кислоты, % HNO_3	Степень превращения NO_2 в азотную кислоту, %	Образовалось HNO_3 , моли	% от общего поглощения	% от вступившей NO	Выход HNO_3 после каждой башни, в % от вступившей NO
Холодильная . . .	40,0	...	2,03	25,8	23,2	23,2
1 абсорбционная	50,0	44,1	2,40	30,5	27,5	50,7
2 " . . .	40,1	42,2	1,47	18,7	16,8	67,5
3 " . . .	27,1	45,9	1,01	12,8	11,6	79,1
4 " . . .	15,4	46,0	0,59	7,5	6,8	85,9
5 " . . .	6,9	49,0	0,37	4,7	4,2	90,1
Всего . . .			7,87	100,00	90,1	

ходимо еще раз подчеркнуть, что коэффициенты Партингтона и Паркера не являются точными и основанные на них расчеты могут дать результаты, значительно расходящиеся с действительностью *).

В абсорбционных установках, работающих под атмосферным давлением, остатки окислов азота, трудно поглощаемые водой, поглощаются раствором соды в щелочных башнях. При этом получается смесь нитрата и нитрита



Окислительный объем в щелочных башнях рассчитывается обычным путем, исходя из состава поступающего газа, степени абсорбции и соотношения между NaNO_2 и NaNO_3 в растворе.

Размеры насадки в щелочных башнях можно определить, пользуясь коэффициентами Геннеля **).

II. АБСОРБЦИЯ ПОД ПОВЫШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Абсорбция нитрозных газов под давлением выше атмосферного производится обычно в колоннах с тарелками, на которых находится кислота. Газ барботирует через слои кислоты на тарелках, и окислы азота превращаются в азотную кислоту. В промежутках между тарелками происходит окисление окиси азота, поступающей с газом и образующейся при взаимодействии NO_2 с водой. Газ и кислота движутся в абсорбционной колонне противотоком, причем газ поступает в низ колонны, а на верхнюю тарелку колонны подается вода. Из нижней части колонны

*) См. Д. Чернобаев, «Химстрой», 4, 190 (1934).

**) W. H e n n e l, «Chimie et Industrie», 29, № 5, 1042 (1933); «Химстрой» 5, 302 (1934).

отводится кислота, концентрация которой при работе под давлением 7 ат составляет 60—65 %.

Горячие нитрозные газы после контактных аппаратов для сжигания аммиака проходят холодильники, где они охлаждаются и где конденсируется реакционная вода. Если эти холодильники работают под давлением 7 ат, то в них происходит значительное окисление окиси азота и образование азотной кислоты. В некоторых установках для получения концентрированной азотной кислоты производится сжигание аммиака под атмосферным давлением, затем нитрозные газы быстро охлаждаются в холодильниках, где получается конденсат, содержащий лишь 1—2 % HNO_3 . Охлажденные газы далее компримируются до 4—7 ат и поступают на абсорбцию. Сжатие нитрозных газов осуществляется турбокомпрессорами, построенными из нержавеющей стали.

Тепло, выделяющееся в абсорбционной колонне при реакциях окисления окиси азота и образовании азотной кислоты, отводится при помощи водяных холодильников, в которых производится охлаждение как газа, так и кислоты. Иногда охлаждение производится при помощи змеевиков с проточной водой, расположенных на тарелках абсорбционной колонны.

Процесс абсорбции нитрозных газов в колонне под давлением заключается таким образом в ряде последовательных окислений и поглощений. Расчет скорости окисления окиси азота можно произвести вполне точно, пользуясь приведенными выше методами. Скорость поглощения нитрозных газов при барботировании их через слой кислоты в настоящее время почти не изучена, поэтому при расчете абсорбционной колонны приходится вначале предполагать, что на каждой тарелке между газом и кислотой устанавливается равновесие, определять таким образом необходимое теоретически минимальное число тарелок и затем, учитывая, что в действительности равновесие не будет успевать устанавливаться, увеличивать число тарелок. Этот метод расчета в применении к башенной установке, работающей под атмосферным давлением, дает, как мы видели, степень абсорбции нитрозных газов ниже, чем в действительности, что объясняется дополнительным окислением окиси азота в насадке во время процесса абсорбции. В применении к тарелочной абсорбционной колонне, работающей под давлением, рассматриваемый метод расчета дает степень абсорбции нитрозных газов выше, чем в действительности, вследствие того, что на самом деле равновесие не успевает устанавливаться, и дополнительного окисления окиси азота во время прохождения газа через слой кислоты на тарелке практически не происходит.

Определим теоретическое число поглощений для случая абсорбции под давлением 8 ат газа следующего состава

NO	8,8 %
O ₂	7,2 %
N ₂	70,1 %
H ₂ O	13,9 %
	100,0 %

Положим, что этот газ проходит под давлением 8 атa через холодильник, где конденсируется вся вода и получается 50 %-ная кислота, а оставшиеся газы проходят окислительное пространство, где окись азота полностью окисляется, и поступают в абсорбционную колонну.

Примем далее, что в колонне получается кислота крепостью 65%, температура равна 30°, время прохождения газа между тарелками составляет 10 сек. и что требующаяся общая степень абсорбции окиси азота равна 98%.

Расчеты произведены, исходя из 100 молей нитрозного газа.

1) Состав газа, поступающего в колонну

Обозначим число молей HNO_3 , образующейся в холодильнике, через x . Тогда весовые количества HNO_3 и H_2O , выделяющиеся в холодильнике, будут

$$\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \dots\dots\dots 63 \cdot x \text{ г} \\ \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots \left(13,9 - \frac{x}{2}\right) \cdot 18 = 250 - 9 \cdot x \text{ г} \end{array}$$

$$250 + 54 x \text{ г}$$

Так как в холодильнике получается кислота крепостью 50%, то $63x = 250 - 9x$, откуда $x = 3,48$ моля.

Состав газа после охлаждения, конденсации кислоты и окисления окиси азота

$\text{NO}_2^*)$	$\dots\dots\dots 8,80 - 3,48 = 5,32$ моля	$\dots\dots\dots 6,88\%$
O_2	$\dots\dots\dots 7,20 - 3,48 \cdot 0,75 - 5,32 \cdot 0,5 = 1,93$	$\dots\dots\dots 2,49\%$
N_2	$\dots\dots\dots 70,10$	$\dots\dots\dots 90,63\%$
Всего	$\dots\dots\dots 77,35$ моля	$\dots\dots\dots 100,00\%$

2) Равновесие газа с кислотой на 1-й тарелке

Применяя для расчета положения равновесия абсорбции метод Чернобаева**), получим

$$\begin{aligned} a &= 0, \quad 100c = 6,88, \quad P = 8, \\ \frac{100}{3} (c + 3a) P &= \frac{6,88 \cdot 8}{3} = 18,33. \end{aligned}$$

Пользуясь табл. 28, найдем, что при поглощении 65%-ной кислотой значению $\frac{100}{3} (c + 3a) P = 18,33$ отвечает следующая величина $100X$

$$100X = 1 + \frac{18,33 - 12,80}{6,39} = 1,865.$$

Следовательно содержание окиси азота в равновесной газовой смеси будет равно

$$100x = \frac{100X}{P} = \frac{1,865}{8} = 0,23\%.$$

Степень превращения NO_2 в азотную кислоту

$$\gamma = \frac{x - a}{0,5c} = \frac{1,23}{0,5 \cdot 6,88} = 0,067, \text{ или } 6,7\%.$$

*) Под NO_2 подразумевается сумма $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$.

**) Метод Эпштейна [уравнение (17), глава 3] дает в данном случае совершенно неправильные результаты. Применяя его для определения равновесия газа с кислотой на 1-й тарелке, получим:

$$\frac{\beta \cdot 0,0688}{3 \cdot 8^2 \cdot 0,0688^2 (1 - \beta)^2} = 3,55,$$

откуда $\beta = 0,473$, или 47,3%. Таким образом метод Эпштейна дает степень абсорбции NO_2 в 4,7 раза больше, чем в действительности.

Степень абсорбции NO_2

$$\beta = \frac{3}{2} \gamma = \frac{3}{2} \cdot 6,7 = 10,0\%$$

Состав газа после абсорбции:

NO	5,32 · 0,100 · $\frac{1}{3}$	= 0,18 моля	0,23%
NO ₂	5,32 · 90	= 4,79 "	6,22%
O ₂	1,93	"	2,51%
N ₂	70,10	"	91,04%

Всего . . . 77,00 моля . . . 100,00%

3) Концентрация азотной кислоты на 2-й тарелке

На 1-й тарелке образовалось азотной кислоты

$$5,32 \cdot 0,067 = 0,36 \text{ моля.}$$

При общем коэффициенте кислотной абсорбции 98%, должно получиться азотной кислоты

$$8,80 \cdot 0,98 = 8,62 \text{ моля.}$$

Для образования этого количества HNO_3 требуется 4,31 моля H_2O . Так как на 1-й тарелке кислота содержит 65% HNO_3 , то для разбавления 8,62 моля HNO_3 требуется воды

$$\frac{8,62 \cdot 63 \cdot 35}{65 \cdot 18} = 16,23 \text{ моля.}$$

Всего необходимо воды

$$4,31 + 16,23 = 20,54 \text{ моля.}$$

Таблица
Окисление NO и поглощение NO₂

№ тарелки	Окисление NO в газе, поступающем на тарелку										Кислота, стекающая с тарелки		
	α, %	Состав газа после окисления								Количество		Концентрация, % HNO ₃	
		NO		NO ₂		O ₂		N ₂		всего	HNO ₃ , мол/л		H ₂ O, мол/л
		м-ли	%	мол/л	%	м-ли	%	мол/л	%				
1	100	—	—	5,32	6,88	1,93	2,49	70,10	90,63	77,35	8,62	16,23	65,0
2	44,2	0,10	0,13	4,87	6,33	1,89	2,46	70,10	91,08	76,96	8,26	16,41	63,8
3	46,5	0,11	0,14	4,66	6,08	1,84	2,40	70,10	91,38	76,71	8,06	16,51	63,1
4	49,8	0,12	0,16	4,40	5,76	1,78	2,33	70,10	91,75	76,40	7,81	16,63	62,2
5	52,2	0,12	0,16	4,13	5,43	1,71	2,25	70,10	92,16	76,06	7,54	16,76	61,1
6	56,0	0,14	0,19	3,73	4,93	1,62	2,14	70,10	92,74	75,59	7,16	16,95	59,7
7	61,1	0,16	0,21	3,20	4,27	1,50	2,00	70,10	93,52	74,96	6,65	17,20	57,5
8	62,1	0,17	0,23	2,64	3,56	1,36	1,83	70,10	94,38	74,27	6,10	17,48	54,9
9	63,3	0,18	0,25	1,96	2,67	1,20	1,63	70,10	95,45	73,44	5,43	17,81	51,6
10	59,5	0,19	0,26	1,36	1,87	1,03	1,46	70,10	96,41	72,71	1,36	5,95	44,5
11	57,5	0,20	0,28	0,76	1,06	0,92	1,28	70,10	97,38	71,98	0,77	6,25	30,1
12	50,7	0,21	0,29	0,32	0,45	0,81	1,13	70,10	98,13	71,44	0,34	6,47	15,5
13	40,7	0,18	0,25	0,15	0,21	0,75	1,05	70,10	98,49	71,18	0,14	6,57	6,9
14	31,5	0,16	0,23	0,08	0,11	0,71	1,00	70,10	98,66	71,05	0,05	6,62	2,6

С нитрозными газами поступает 13,90 моля H_2O , поэтому на верхнюю тарелку абсорбционной колонны нужно подавать

$$20,54 - 13,90 = 6,64 \text{ моля } H_2O.$$

Количество HNO_3 , поступающее со 2-й тарелки на 1-ю,

$$8,62 - 0,36 = 8,26 \text{ моля } HNO_3.$$

Для образования на 1-й тарелке 0,36 моля HNO_3 требуется 0,18 моля H_2O . С 1-й тарелки вместе с кислотой отводится 16,23 моля H_2O . Поступает со 2-й на 1-ю тарелку

$$16,23 + 0,18 = 16,41 \text{ моля } H_2O.$$

Концентрация азотной кислоты на 2-й тарелке

$$\frac{8,26 \cdot 63 \cdot 100}{8,26 \cdot 63 + 16,41 \cdot 18} = 63,8\% HNO_3.$$

4) Состав газа, поступающего на 2-ю тарелку

Для определения количества окиси азота, окисляющейся во время прохождения газа от 1-й до 2-й тарелки, можно воспользоваться приближенным уравнением (35) главы 2 (стр. 138). В настоящем случае имеется большой избыток кислорода по отношению к окиси азота, и это приближенное уравнение дает вполне точные результаты.

Степень окисления окиси азота в зависимости от константы скорости, времени и концентраций выражается следующим образом

$$\alpha = \frac{k\tau ab}{1 + k\tau ab}.$$

ца 34

в абсорбционной колонне

Поглощение NO_2											
γ %	β %	состав газа после поглощения								Образовалось HNO_3 , молей	
		NO		NO_2		O_2		N_2		всего	
		молей	%	молей	%	молей	%	молей	%	молей	
6,7	10,0	0,18	0,23	4,79	6,22	1,93	2,51	70,10	91,04	70,00	0,36
4,1	6,1	0,20	0,26	4,57	5,95	1,89	2,46	70,10	91,33	76,76	0,20
5,3	8,0	0,23	0,30	4,29	5,61	1,84	2,41	70,10	91,68	76,46	0,25
6,2	9,3	0,26	0,34	3,99	5,24	1,78	2,34	70,10	92,08	76,13	0,27
9,2	13,8	0,31	0,41	3,56	4,70	1,71	2,26	70,10	92,63	75,68	0,38
13,8	20,7	0,40	0,53	2,96	3,94	1,62	2,16	70,10	93,37	75,08	0,51
17,3	26,0	0,44	0,59	2,37	3,18	1,50	2,02	70,10	94,21	74,41	0,55
25,3	38,0	0,50	0,68	1,64	2,23	1,36	1,85	70,10	95,24	73,60	0,67
29,9	44,9	0,47	0,65	1,08	1,48	1,20	1,65	70,10	96,22	72,85	0,59
43,3	65,0	0,48	0,67	0,48	0,67	1,06	1,47	70,10	97,19	72,12	0,59
56,6	84,9	0,42	0,59	0,11	0,15	0,92	1,27	70,10	97,99	71,55	0,43
62,3	93,4	0,31	0,44	0,02	0,03	0,81	1,14	70,10	98,39	71,24	0,20
63,0	94,5	0,23	0,32	0,01	0,01	0,75	1,03	70,10	98,62	71,09	0,09
65,4	98,1	0,19	0,27	0,00	0,00	0,71	1,01	70,10	98,72	71,00	0,05

Если вести расчет в объемных процентах, то следует вычислить значение k , соответствующее данным условиям. Для температуры 30°C и давления 8 атм получим

$$k_{0/0} = \frac{k_c}{60} \left(\frac{P}{100 RT} \right)^2 = \frac{1,59 \cdot 10^6}{60} \cdot \left(\frac{8}{100 \cdot 0,0821 \cdot 303} \right)^2 = 0,274.$$

Следовательно

$$a = 0,115, \quad b = 2,51, \quad \tau = 10, \\ \alpha = \frac{0,274 \cdot 10 \cdot 0,115 \cdot 2,51}{1 + 0,274 \cdot 10 \cdot 0,115 \cdot 2,51} = 0,442, \text{ или } 44,2\%.$$

Состав газа после окисления

NO	0,18	$\cdot 0,558 = 0,10$	моля	0,13 %
NO ₂	4,79	$+ 0,18 \cdot 0,442 = 4,87$	»	6,33 %
O ₂	1,93	$- \frac{1}{2} 0,18 \cdot 0,442 = 1,89$	»	2,46 %
N ₂		70,10	»	91,08 %
Всего		76,96	моля	100,00 %

5) Поглощение NO₂ и окисление NO на 2-й и выше тарелках

Продолжая рассчитывать подобным образом последовательно абсорбцию NO₂ и окисление NO, получим результаты, приведенные в табл. 34.

Концентрация азотной кислоты на 3-й тарелке и выше подсчитывается указанным образом до 9-й тарелки, на которую подается 50 %-ная азотная кислота из холодильника. При определении крепости кислоты на 10-й тарелке необходимо принять это во внимание. Расчет крепости кислоты на дальнейших тарелках производится обычным образом.

В табл. 35 приведены данные, характеризующие протекание процессов окисления NO и поглощения NO₂ в абсорбционной колонне.

6) Проверка расчетов

В холодильнике и абсорбционной колонне всего окислилось 12,93 моля NO до NO₂. В отходящем газе NO₂ отсутствует, следовательно все окисленное количество NO превратилось в HNO₃. При этом должно было получиться $\frac{12,93}{1,5} = 8,62$ моля HNO₃, что согласуется с вычисленным выше.

Для окисления 12,93 моля NO требуется 6,47 моля O₂. В абсорбционную установку входит с нитрозным газом 7,20 моля O₂ и выходит с отходящим газом 0,71 моля O₂, следовательно расходуется на окисление $7,20 - 0,71 = 6,49$ моля O₂ (невязка 0,02 моля).

Полученные результаты показывают, что на 14-й тарелке образуется 0,05 моля HNO₃ и стекает с нее 0,05 моля HNO₃, следовательно на 14-ю тарелку должна подаваться чистая вода. Таким образом 14 тарелок является достаточным для превращения на 98 % окиси азота в азотную кислоту при выбранных условиях. 14 тарелок является теоретически минимальным числом, но практически необходимо больше тарелок, вследствие того что равновесие между газом и кислотой на каждой тарелке не успевает устанавливаться. Увеличение числа тарелок против теоретического зависит от скорости абсорбции и следовательно от нагрузки колонны.

Таблица 35

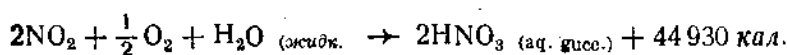
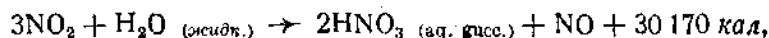
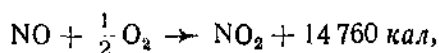
Окисление NO и поглощение NO₂ в абсорбционной колонне

	Окисление NO			Поглощение NO ₂				
	% окисления NO, %	окислялось NO, моли	% от общего количества	% абсорбции NO ₂ , %	образовалось HNO ₃ , моли	% от общего поглощения	% от вступившей NO	выход HNO ₃ после каждой тарелки, в % от вступившей NO
Холодильник	—	5,22	40,3	—	3,48	40,4	39,6	39,6
1 тарелка	100	5,32	40,1	10,0	0,36	4,2	4,1	43,7
2 »	44,2	0,08	0,6	6,1	0,20	2,3	2,3	46,0
3 »	46,5	0,09	0,7	8,0	0,25	2,9	2,8	48,8
4 »	49,8	0,11	0,9	9,3	0,27	3,1	3,1	51,9
5 »	52,2	0,14	1,1	13,8	0,38	4,4	4,3	56,2
6 »	56,0	0,17	1,3	20,7	0,51	5,9	5,8	62,0
7 »	61,1	0,24	1,9	26,0	0,55	6,4	6,2	68,2
8 »	62,1	0,27	2,1	38,0	0,67	7,9	7,6	75,8
9 »	63,3	0,32	2,5	44,9	0,59	6,8	6,7	82,5
10 »	59,5	0,28	2,2	65,0	0,59	6,8	6,7	89,2
11 »	57,5	0,28	2,2	84,9	0,43	5,0	4,9	94,1
12 »	50,7	0,21	1,6	93,4	0,20	2,3	2,3	96,4
13 »	40,7	0,13	1,0	94,5	0,09	1,0	1,0	97,4
14 »	31,5	0,07	0,5	98,1	0,05	0,6	0,6	98,0
Всего..		12,93	100,0	—	8,62	100,0	98,0	—

III. ТЕПЛО, ВЫДЕЛЯЮЩЕЕСЯ ПРИ АБСОРБЦИИ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

Тепло, выделяющееся в абсорбционных установках при реакциях окисления NO и поглощении NO₂, отводится при помощи водяных холодильников, служащих для охлаждения кислоты или газа и помещаемых снаружи или внутри абсорбционных башен или колонн. Для определения расхода охлаждающей воды и количества циркулирующей в башне кислоты (в тех случаях, когда тепло отводится путем охлаждения кислоты) подсчитывается тепло реакций и физическое тепло, приносимое газами.

1) Тепло реакций окисления и абсорбции



В двух последних уравнениях тепловые эффекты соответствуют образованию сильно разбавленного раствора азотной кислоты. Для получения теплового эффекта в случае образования раствора азотной кислоты значительной концентрации необходимо принимать во внима-

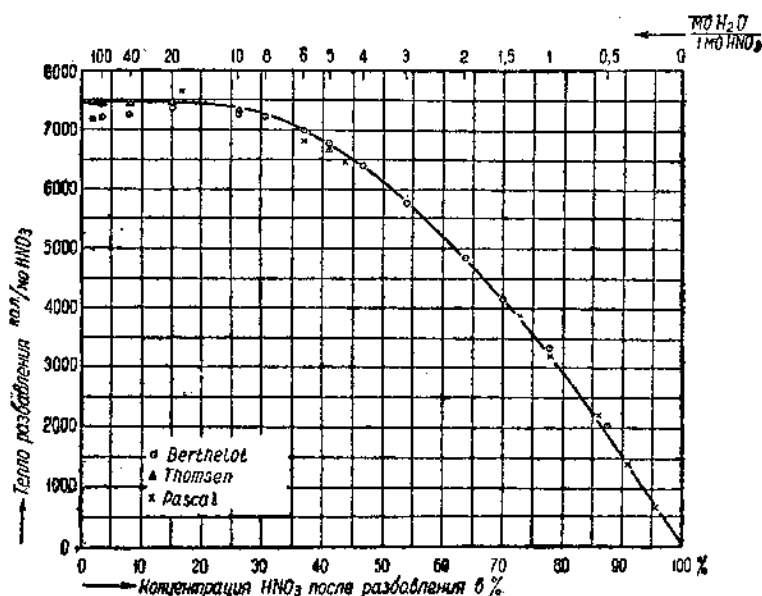


Рис. 41. Тепло разбавления азотной кислоты водой.

ние тепло разбавления азотной кислоты водой. В табл. 36 и на рис. 41 приведены соответствующие данные.

Таблица 36

Тепло разбавления азотной кислоты водой

Концентрация кислоты после разбавления		Тепло, выделяющееся при разбавлении 1 моля HNO_3 (моногоидрата)		
% HNO_3	$\frac{\text{молей } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ моль } \text{HNO}_3}$	Berthelot	Thomsen	Pascal
1,72	200,0	7180	7470	—
3,38	100,0	7210	7440	—
8,05	40,0	7270	7440	—
8,50	37,7	—	—	7410
14,9	20,0	7360	7460	—
16,5	17,7	—	—	7640
25,9	10,0	7270	7320	7330
30,4	8,00	7220	—	—
36,8	6,00	6980	—	—
37,0	5,96	—	—	6810
41,2	5,00	6760	6665	—

Концентрация кислоты после разбавления		Тепло, выделяющееся при разбавлении 1 моля HNO_3 (моногидрата)		
% HNO_3	$\frac{\text{молей } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ моля } \text{HNO}_3}$	Berthelot	Thomsen	Pascal
44,0	4,46	—	—	6450
46,7	4,00	6390	—	—
53,9	3,00	5760	5710	—
60,0	2,33	—	—	5280
63,7	2,00	4860	—	—
70,0	1,50	4160	4160	—
73,0	1,29	—	—	3880
77,8	1,00	3340	3285	—
78,0	0,988	—	—	3230
86,0	0,570	—	—	2200
87,5	0,500	2030	2005	—
91,0	0,346	—	—	1385
95,5	0,165	—	—	660

2) Теплоемкость водных растворов азотной кислоты

Изменение теплоемкости азотной кислоты в зависимости от концентрации представлено на рис. 42.

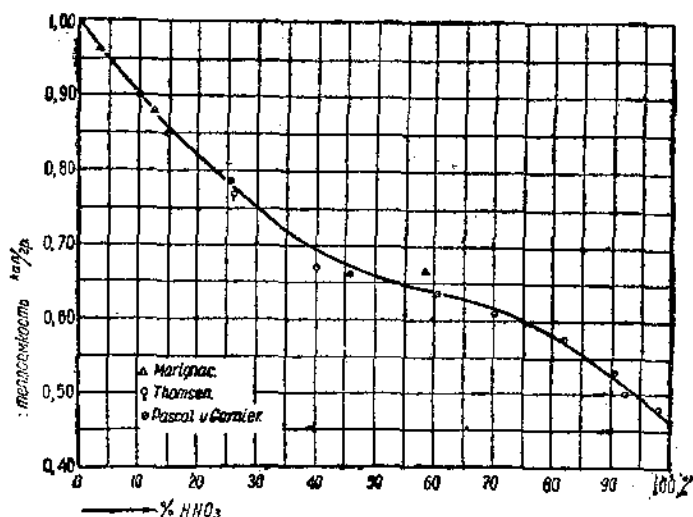


Рис. 42. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты.

3) Тепловой баланс абсорбционной башни

Пользуясь данными материального расчета, определим количество тепла, выделяющееся в 1-й абсорбционной башне в установке, работающей под атмосферным давлением. Выше было подсчитано (стр. 175), что на 100 молей нитрозного газа, поступающего на абсорбцию, в 1-й абсорбционной башне окисляется $4,11 - 0,69 = 2,83$ моля NO до NO_2

и образуется 4,20 моля азотной кислоты. Это количество HNO_3 растворяется в кислоте, поступающей в 1-ю башню и содержащей 5,52 моля HNO_3 и 28,90 моля H_2O (или 40,1 % HNO_3). После растворения HNO_3 получается кислота с содержанием 7,92 моля HNO_3 и 27,70 моля H_2O (или 50 % HNO_3).

При сильном разбавлении 1 моля HNO_3 (моногидрата) выделяется 7450 кал. При разбавлении 1 моля HNO_3 до концентрации 50% выделяется 6150 кал и до 40,1% — 6800 кал. Следовательно при растворении 2,40 моля HNO_3 в указанном количестве кислоты выделится тепла

$$2,40 \cdot 6150 = 5,52 (6800 - 6150) = 11160 \text{ кал.}$$

При образовании 1 моля чистой HNO_3 из 1 моля NO_2 , $\frac{1}{4}$ моля O_2 и $\frac{1}{2}$ моля H_2O выделяется

$$\frac{44930}{2} - 7450 = 15020 \text{ кал.}$$

При реакциях окисления и абсорбции выделяется тепла

окисление NO	2,83 · 14760 = 41800 кал
образование HNO_3	2,40 · 15020 = 36070 »
растворение HNO_3	11160 »

Всего 89030 кал

Это количество тепла должно отводиться при помощи циркулирующей в башне кислоты. Положим, что кислота, проходя через башню, нагревается на 5°. Тогда количество циркулирующей кислоты на 1 м³ нитрозного газа, поступающего на абсорбцию, равно

$$\frac{89030}{22,4 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 0,657} = 12,1 \text{ кг,}$$

где 0,657 — теплоемкость 50%-ной кислоты (рис. 42).

Если вода для охлаждения кислоты нагревается на 8°, то ее расход на 1 м³ нитрозного газа, поступающего на абсорбцию, будет равен

$$\frac{89030}{22,4 \cdot 100 \cdot 8} = 5,0 \text{ кг.}$$

В настоящем расчете принято, что газ приходит в башню и уходит из нее с одинаковой температурой. Кроме того не учтено небольшое количество тепла, выделяющееся при конденсации пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Эпштейн. Синтетическая азотная кислота, 1933 г.
2. Д. Чернобаев, К расчету абсорбции окислов азота, «Химстрой», 4, 190 (1934).

ГЛАВА ПЯТАЯ

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

1. ДЕСТИЛЛЯЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

При перегонке под атмосферным давлением водного раствора азотной кислоты любой концентрации состав получающегося дистиллята все время меняется, приближаясь к концентрации 68,4% HNO_3 . Кислота с таким содержанием HNO_3 обладает минимальной упругостью пара и максимальной температурой кипения. При атмосферном давлении эта температура равна 121,7° С. Изменение давления оказывает незначительное влияние на состав постоянно кипящей смеси, обладающей минимальной упругостью пара, что видно из табл. 37.

Таблица 37

Влияние давления на состав смеси
 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ с минимальной упругостью пара

Давление мм Hg	Температура кипения, °С	Состав смеси % HNO_3
110	74,2	66,80
360	89,9	67,15
735	120,5	68,00
760	121,7	68,40
1 220	—	68,60

Температуры кипения под атмосферным давлением водных растворов азотной кислоты различной концентрации и состав паров, выделяющихся при этом, приведены на рис. 43.

На этой диаграмме по оси абсцисс отложены концентрации азотной кислоты и по оси ординат—соответствующие температуры. Нижняя кривая, отмеченная на диаграмме «жидкость», показывает зависимость температур кипения растворов от содержания HNO_3 . Можно видеть, что растворы, содержащие меньше или больше 68,4% HNO_3 , кипят при температурах ниже 121,7°.

Верхняя кривая, отмеченная на диаграмме «пар», показывает зависимость состава паров, находящихся в равновесии с кипящей кислотой, от концентрации кислоты. Каждой точке на кривой «жидкость», выражающей концентрацию раствора, на кривой «пар» соответствует определенная точка, лежащая на одной горизонтальной линии, отвечающей

температуре кипения данного раствора. Из диаграммы видно например, что азотная кислота крепостью 40 % кипит под атмосферным давлением при температуре 115° и в парах при этом содержится 10 % HNO_3 и 90 % H_2O (по весу).

Из диаграммы можно видеть, что если в растворе содержится меньше 68,4 % HNO_3 , то концентрация HNO_3 в паровой фазе меньше, чем в жидкости, и наоборот. Поэтому разбавленный водный раствор азотной ки-

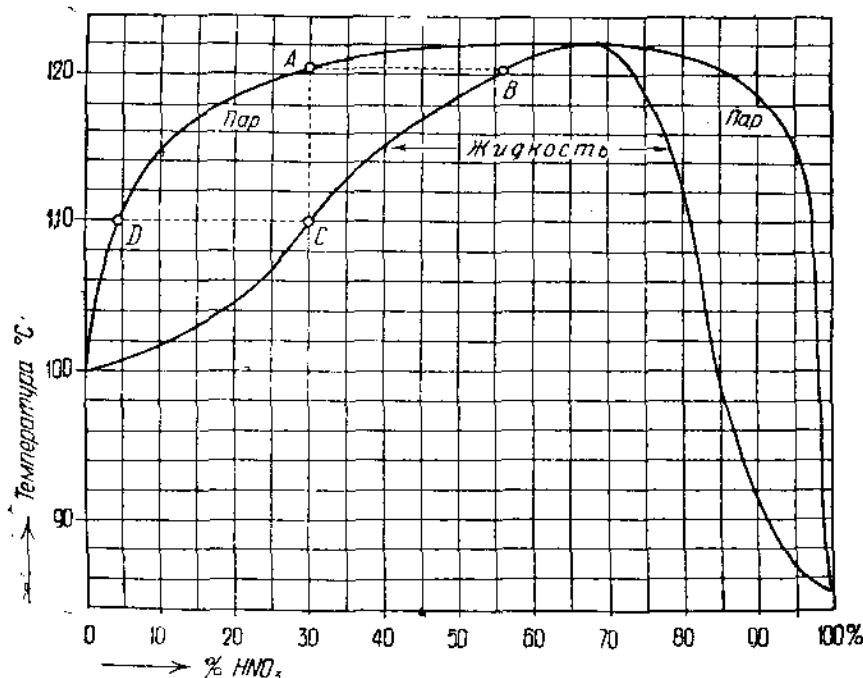


Рис. 43. Температуры кипения водных растворов азотной кислоты и состав паровой фазы при атмосферном давлении.

слоты можно путем дистилляции сконцентрировать до 68,4 % HNO_3 . При этой концентрации состав жидкости и пара одинаков, и дальнейшая дистилляция не изменяет состава кислоты.

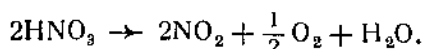
При кипячении более концентрированных растворов азотной кислоты (более 68,4 % HNO_3) в паровой фазе содержится больше HNO_3 , чем в жидкой. При дистилляции такого раствора вначале отгоняется более концентрированная азотная кислота, и содержание HNO_3 в жидкости уменьшается постепенно до 68,4 % HNO_3 , после чего состав жидкости и пара становится одинаковым, и дальнейшая перегонка не изменяет состава кислоты.

Таким образом дистилляция может служить лишь как средство для предварительной концентрации разбавленной азотной кислоты до содержания не выше 68,4 % HNO_3 .

Давления паров HNO_3 и H_2O над водными растворами азотной кислоты при различных температурах были приведены в табл. 25. Из этой таблицы также видно, что минимальной упругостью паров обла-

дает кислота, содержащая около 68 % HNO_3 (в зависимости от общего давления и следовательно температуры, см. табл. 37).

Азотная кислота при перегонке частично диссоциирует на окислы азота и кислород



Степень диссоциации сильно зависит от температуры перегонки. Рассмотрим несколько примеров применения диаграммы рис. 43.

1) Явления, происходящие при охлаждении газообразной смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Положим, что охлаждается газообразная смесь, содержащая 30 % HNO_3 и 70 % H_2O , и требуется определить начальную и конечную температуры конденсации и состав последней порции конденсата при условии, что образующийся конденсат не отводится.

Пользуясь диаграммой (рис. 43), находим, что при охлаждении данной смеси конденсат начнет образовываться при температуре $120,5^\circ \text{C}$ (точка А) и первые порции его будут содержать 56 % HNO_3 (точка В). По мере дальнейшего хода конденсации содержание HNO_3 в парах и в жидкой фазе соответственно уменьшается, причем состав паровой фазы изменяется по кривой AD и состав жидкой — по кривой BC . В точках С и D при температуре 110°C конденсация заканчивается, паровая фаза исчезает, и состав всего конденсата равен составу исходной смеси (30 % HNO_3). Последняя порция конденсирующегося пара (точка D) содержит 4,5 % HNO_3 .

2) Явления, происходящие при нагревании жидкой смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Положим обратно, что нагревается жидкая смесь с содержанием 30 % HNO_3 . Тогда очевидно, что эта смесь начнет кипеть при 110°C и первые порции пара будут содержать 4,5 % HNO_3 . Далее, по мере хода испарения, состав жидкой и паровой фаз изменяется по кривым CB и DA . В точках А и В при условии, что пары остаются над жидкостью при температуре $120,5^\circ \text{C}$ испарение заканчивается, жидкая фаза исчезает и состав всей газовой фазы равен составу исходной смеси. Последняя порция испаряющейся жидкости (точка В) содержит 56 % HNO_3 .

3) Частичное испарение раствора азотной кислоты

Положим, что кислота, содержащая 40 % HNO_3 , нагревается до 120° , и требуется определить, какая часть жидкости при этом испарится.

Если из 100 г исходной кислоты, содержащей a % HNO_3 , испарится x г и получится паровая фаза с содержанием b % HNO_3 и оставшаяся жидкость содержит c % HNO_3 , то очевидно

$$\frac{xb}{100} + \frac{(100-x)c}{100} = a,$$

откуда

$$x = \frac{100(c-a)}{c-b}.$$

В нашем случае $a = 40,0$, $b = 27,0$ и $C = 54,5$ (рис. 43), следовательно $x = 52,7$. Таким образом из 100 г исходной кислоты 52,7 г испарится и 47,3 г останется в жидком виде.

Ц. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ СЕРНОЙ

При прибавлении к слабой азотной кислоте крепкой серной парциальное давление водяных паров сильно уменьшается, и при нагревании такой смеси испаряется азотная кислота значительно более концентрированная, чем исходная. В определенных пределах концентраций кислот при кипячении тройной смеси отгоняется почти безводная азотная кислота.

Процесс концентрирования азотной кислоты осуществляется в заводском масштабе непрерывным путем в ферросилициевых колоннах, снабженных тарелками с колпачками и переточными трубками. Смешение кислот производится обычно в самой колонне. Тепло, необходимое для отгонки крепкой азотной кислоты, вводится с водяным паром, перегретым до $200-250^\circ$, причем нагрев осуществляется или непосредственно острым или глухим паром. В случае применения острого пара последний вводится в нижнюю часть колонны.

На верхнюю тарелку колонны подается крепкая серная кислота. На третью тарелку подается слабая азотная кислота. Таким образом две верхние тарелки служат осушителями для паров азотной кислоты. На остальных тарелках происходит постепенная отгонка паров азотной кислоты из смеси. Пары крепкой азотной кислоты отводятся из верхней части колонны и конденсируются в ферросилициевом холодильнике, который состоит из двух частей—первой, служащей для охлаждения и конденсации паров, и второй, служащей для окончательного охлаждения сконденсировавшейся кислоты. Окислы азота, образовавшиеся вследствие частичной диссоциации азотной кислоты, отводятся из холодильника и направляются в абсорбционную установку.

Если обогрев колонны производится острым паром, то в нижней части колонны происходит денитрация отработанной серной кислоты, и содержание окислов азота в выходящей кислоте составляет лишь $0,05-0,1\%$. Эта кислота поступает в отделение концентрации серной кислоты.

Если обогрев колонны производится глухим паром, то отработанная кислота содержит $1-2\%$ HNO_3 , и ее денитрация осуществляется в отдельном аппарате. При применении глухого пара расход серной кислоты меньше, а расход пара больше, чем при работе с острым паром.

Рассмотрим свойства тройной смеси $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. В результате работ Сапожникова, Паскаля (Pascal), Берля и Замтлебена (Berl и Samtleben), Карпентера и Бабора (Carpenter и Babor) определены парциальные давления паров воды, азотной кислоты, состав паровой фазы и температуры кипения смесей $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ различного состава. Результаты, полученные этими исследователями, нанесены на треугольных диаграммах рис. 44 и 45.

На рис. 44 представлено влияние изменения состава тройной смеси $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, кипящей под атмосферным давлением, на состав выделяющихся при этом паров. На рис. 45 представлены температуры

кипения различных смесей HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O также при 1 ат. Пользуясь этими двумя диаграммами, можно для смеси HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O любого состава определить содержание HNO_3 в парах, выделяющихся при кипячении этой смеси, и температуру кипения. Например из смеси 50 % H_2SO_4 , 25 % HNO_3 и 25 % H_2O при кипячении будет отгоняться азотная кислота крепостью 93 % HNO_3 и смесь будет кипеть при 122°C.

Если исходить из разбавленной азотной кислоты данного состава и безводной серной кислоты, то, пользуясь диаграммой рис. 44, легко определить, в каком соотношении надо взять кислоты, чтобы получить

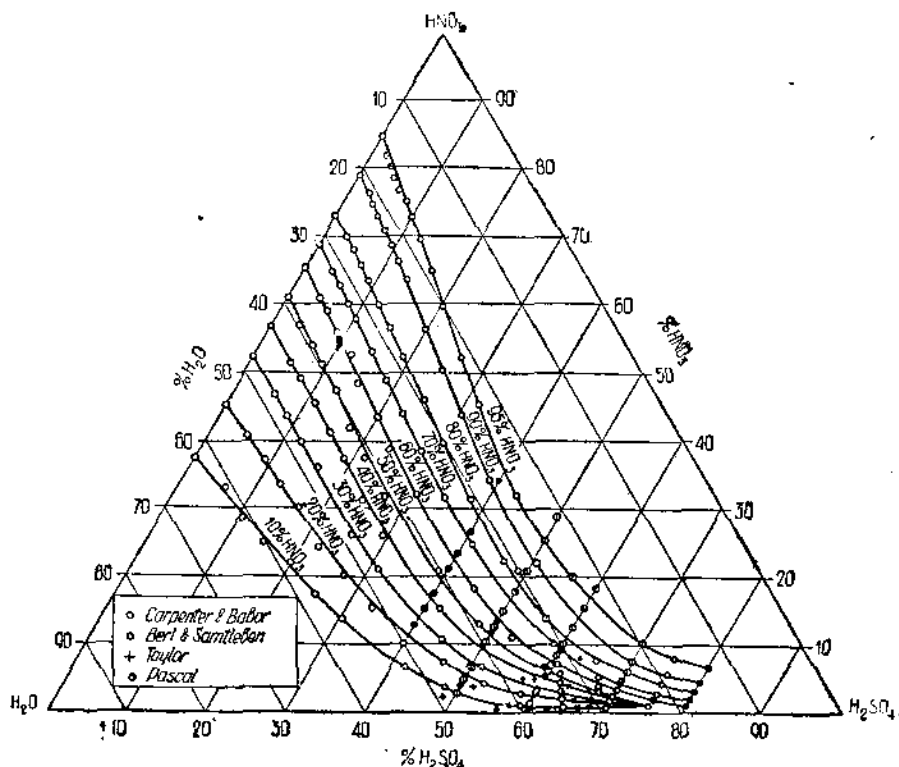


Рис. 44. Состав паров над кипящей смесью HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O .

при перегонке азотную кислоту заданной концентрации. Например для получения 95 %-ной HNO_3 , при исходной концентрации азотной кислоты 50 % HNO_3 , проводим прямую линию из вершины треугольника, соответствующей 100 %-ной H_2SO_4 , к точке, соответствующей исходной разбавленной азотной кислоте, — 50 %-ной HNO_3 . Эта прямая определяет все смеси, которые можно получить из 50 %-ной HNO_3 и 100 %-ной H_2SO_4 . Пересечение ее с кривой, соответствующей содержанию 95 % HNO_3 в парах, определяет состав искомой тройной смеси: 53 % H_2SO_4 , 24 % HNO_3 и 23 % H_2O . Для получения этой смеси надо к 100 ч. 50 %-ной HNO_3 прибавить $\frac{100 \cdot 53}{100 - 53} = 113,4$ ч. безводной H_2SO_4 .

Если применяемая серная кислота не является безводной, то прямую линию надо проводить не из вершины треугольника, соответствующей 100%-ной H_2SO_4 , а из точки, отвечающей данной серной кислоте. Например для получения азотной кислоты крепостью 95%, исходя из кислот с содержанием 50% HNO_3 и 90% H_2SO_4 , проводим

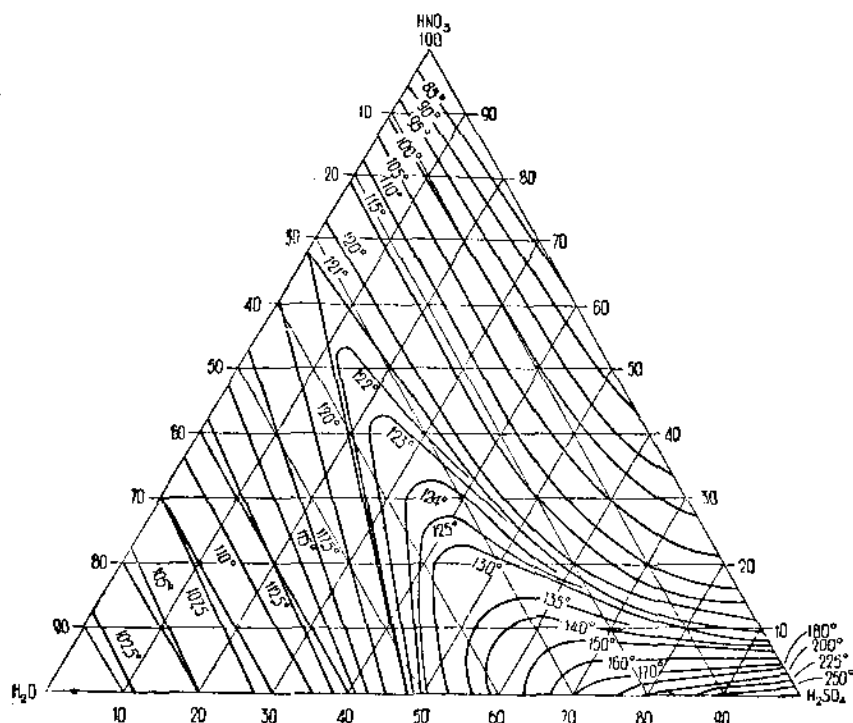


Рис. 45. Температура кипения смесей HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O .

прямую линию из точки, соответствующей смеси 90% H_2SO_4 и 10% H_2O , к точке, соответствующей смеси 50% HNO_3 и 50% H_2O . Пересечение ее с кривой, отвечающей содержанию 95% HNO_3 в парах, определяет состав искомой тройной смеси: 68% H_2SO_4 , 12% HNO_3 и 20% H_2O . Для получения этой смеси надо к 100 ч. 50%-ной HNO_3 прибавить $\frac{100 \cdot 68}{90 - 68} = 309$ ч. 90%-ной H_2SO_4 .

Если даны концентрации исходных азотной и серной кислот и известно содержание одного из компонентов в тройной смеси, то легко определить содержание двух других компонентов и соотношение, в котором надо взять кислоты, чтобы получить эту тройную смесь. Положим, что исходные кислоты содержат $\alpha'\%$ H_2SO_4 и $\beta'\%$ HNO_3 , и что после прибавления к 100 ч. азотной кислоты x частей серной, в полученной тройной смеси содержится $\alpha\%$ H_2SO_4 и $\beta\%$ HNO_3 . Тогда очевидно

$$\beta = \frac{100 \cdot \beta'}{100 + x} \quad \alpha = \frac{\alpha' x}{100 + x}$$

или

$$x = \frac{100(\beta' - \beta)}{\beta} = \frac{100\alpha}{\alpha' - \alpha},$$

откуда

$$\alpha\beta' + \alpha'\beta = \alpha'\beta'.$$

Таким образом, если даны α' и β' и известны α или β , или отношение $\alpha:\beta$, то, пользуясь последними двумя уравнениями, можно определить состав тройной смеси и соотношение исходных кислот *).

Переходим к расчету процесса концентрирования.

Положим, что на установку поступает азотная кислота крепостью 50% HNO_3 и концентрируется до 96% HNO_3 , серная кислота поступает с содержанием 93% H_2SO_4 и выходит с 68% H_2SO_4 . Обогрев колонны производится острым паром, поступающим под давлением 1,5 ат и перегретым до 200°. Выход азотной кислоты примем равным 97%, причем 3% разлагаются и уходят в виде окислов азота.

Расчет произведен на 1 т получаемой азотной кислоты (моногидрата).

Обозначим:

расход 93%-ной серной кислоты х кг
 » пара у »

1) Количество разбавленной азотной кислоты, поступающее в колонну

Моногидрата HNO_3	$\frac{1000}{0,97} = 1031$ кг
Воды	1031 »
Всего 50%-ной кислоты	2062 кг

2) Количество концентрированной азотной кислоты, выходящее из колонны

Моногидрата HNO_3	1000 кг
Воды	$\frac{1000 \cdot 4}{96} = 42$ »
Всего 96%-ной кислоты	1042 кг

3) Количество серной кислоты, поступающее в колонну и выходящее из нее

Поступает:

H_2SO_4	0,93 х кг
H_2O	0,07 х »
Всего 93%-ной кислоты	1,00 х кг

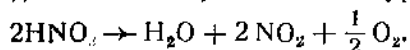
Выходит:

H_2SO_4	0,930 х кг
H_2O	$\frac{0,93 \cdot 32}{68} = 0,438$ х »
Всего денитрированной кислоты	1,368 х кг

*) См. также С. Бесков, Расчет смесей кислот графическим способом, «Журн. хим. пром.», —8, 71 (1933).

4) Диссоциация азотной кислоты

Принимаем, что диссоциация происходит по уравнению



Диссоциирует $1031 \cdot 0,03 = 31$ кг или $\frac{31}{63} = 0,49$ моля HNO_3 .

Получается:

H_2O		0,245 моля		4,4 кг
NO_2		0,490 »		22,5 »
O_2		1,122 »		3,9 »

Всего нитрозных газов . . . 30,8 кг

5) Баланс воды в колонне

Приравняв количество воды, поступающее в колонну и образующееся в ней при диссоциации HNO_3 , количеству, выходящему из нее, получим уравнение

$$1031 + 0,07x + y + 4,4 = 42 + 0,438x$$

или

$$0,368x = 993 + y. \quad (a)$$

Второе уравнение, необходимое для определения x и y , получим при рассмотрении теплового баланса колонны.

6) Тепло разбавления серной кислоты водой

Тепло, выделяющееся при разбавлении серной кислоты водой, можно определить при помощи табл. 38, в которой приведены относительные парциальные молярные теплосодержания H_2O и H_2SO_4 , основанные на данных Бренстеда (Brönsted).

Таблица 38

Относительные парциальные молярные теплосодержания водной серной кислоты*)

($\sim 18^\circ \text{C}$)

N_2	$\bar{L}_1$	$\bar{L}_2$	N_2	$\bar{L}_1$	$\bar{L}_2$
0,00	0,0	0	0,55	-5730	19040
0,05	-43,7	4130	0,60	-6300	19530
0,10	-293,3	7730	0,65	-6690	19740
0,15	-580	9310	0,70	-7010	19910
0,20	-1000	11190	0,75	-7280	20027
0,25	-1450	12680	0,80	-7490	20098
0,30	-1910	13970	0,85	-7700	20136
0,35	-2470	15130	0,90	-7870	20153
0,40	-3060	16160	0,95	-8050	20172
0,45	-3880	17240	1,00	-8220	20200
0,50	-4850	18310			

В этой таблице N_2 обозначает число молей H_2SO_4 в 1 моле раствора, $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ —относительные парциальные молярные теплосодержания H_2O

* G. Lewis и M. Randall, Thermodynamik, стр. 81 (1927).

и H_2SO_4 соответственно. Для получения теплового эффекта, связанного с изменением концентрации водного раствора серной кислоты, следует из теплосодержания конечного раствора вычесть теплосодержания исходных растворов или чистых веществ до смешения. При этом следует помнить, что приведенные в таблице величины представляют изменения теплосодержаний H_2O и H_2SO_4 относительно определенных состояний, причем для воды таким состоянием является чистая вода, а для серной кислоты—бесконечно разбавленный раствор. В соответствии с этим для чистой воды ($N_2 = 0$) $\bar{L}_1 = \bar{L}_2 = 0$. Для чистой серной кислоты ($N_2 = 1$) $\bar{L}_2 = 20\,200$ есть тепло разбавления 1 моля H_2SO_4 бесконечно большим количеством воды. Значения $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ положительны, если при переходе от относительного состояния к данному состоянию происходит увеличение теплосодержания.

7) Тепло, выделяющееся в колонне вследствие изменения концентрации серной кислоты

Серная кислота поступает в колонну с концентрацией 93% H_2SO_4 и выходит—68% H_2SO_4 . Во входящей кислоте $N_2 = 0,709$ и в выходящей $N'_2 = 0,280$. Интерполируя данные табл. 38, получим, что для 93%-ной H_2SO_4 $\bar{L}_1 = -7\,059$ и $\bar{L}_2 = 19\,931$, а для 68% H_2SO_4 $\bar{L}_1' = -1\,726$ и $\bar{L}_2' = 13\,455$. Следовательно при разбавлении серной кислоты водой от 93 до 68% на 1 моль H_2SO_4 выделится тепла

$$-\left[\bar{L}_1' + \frac{1-N'_2}{N'_2} \bar{L}_1' - (\bar{L}_2 + \frac{1-N_2}{N_2} \bar{L}_1) \right] = \\ = -13\,455 + 2,56 \cdot 1\,726 + 19\,931 - 0,410 \cdot 7\,059 = 8\,000 \text{ кал.}$$

Знак минус поставлен впереди, чтобы получить тепло, выделяющееся при разбавлении, положительным.

Всего при разбавлении серной кислоты выделится тепла

$$\frac{0,93 \times 8\,000}{98} = 75,9 \text{ кал.}$$

8) Теплоемкость водных растворов серной кислоты

На диаграмме рис. 46 представлено изменение теплоемкости водных растворов серной кислоты в зависимости от концентрации.

9) Физическое тепло, приносимое в колонну кислотами

Принимаем, что кислоты поступают в колонну при температуре $+20^\circ\text{C}$.

Теплоемкость 93%-ной серной кислоты равна $0,373 \frac{\text{кал}}{\text{кг}}$ (рис. 46), а 50%-ной азотной — $0,657 \frac{\text{кал}}{\text{кг}}$ (рис. 42).

Поступает тепла

$$\begin{aligned} &\text{с серной кислотой} \dots\dots\dots 20 \cdot 0,373 \cdot x = 7,46 \text{ кал} \\ &\text{с азотной кислотой} \dots\dots\dots 20 \cdot 0,657 \cdot 2\,062 = 27\,100 \end{aligned}$$

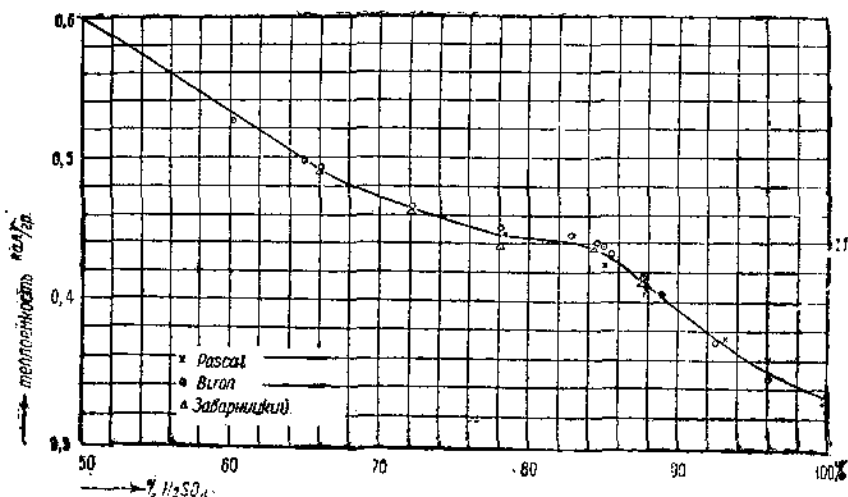


Рис. 46. Теплоемкость водных растворов серной кислоты.

10) Тепло, приносимое паром

Пар поступает под давлением 1,5 ат избыт., перегретый до 200°. Тепло, приносимое 1 кг пара,

$$650 + (200 - 127) \cdot 0,46 = 684 \text{ кал.}$$

Всего приносится тепла паром 684 у кал.

11) Полный приход тепла в колонне

Суммируя все количества тепла, выделяющиеся в колонне, получим

$$75,9x + 7,46x + 27\,100 + 684y = 83,4x + 27\,100 + 684y.$$

12) Тепло изменения концентрации азотной кислоты

Азотная кислота поступает в колонну с концентрацией 50%-ной HNO₃ и выходит 96%-ной HNO₃.

При разбавлении 1 моля 100%-ной HNO₃ до концентрации 50% выделяется 6 150 кал., а до концентрации 96% — 650 кал (см. рис. 41). Учитывая, что часть HNO₃ диссоциирует в колонне и поэтому HNO₃ выходит из колонны меньше, чем поступает, получим общий расход тепла для изменения концентрации азотной кислоты

$$\frac{6\,150 \cdot 1\,031}{63} - \frac{650 \cdot 1\,000}{63} = 90\,300 \text{ кал.}$$

13) Расход тепла для нагревания и испарения азотной кислоты

Принимаем, что получаемая 96%-ная азотная кислота испаряется при температуре 130°. Теплоемкость 96%-ной азотной кислоты равна 0,49 кал/кг.

Тепло испарения 1 кг 100%-ной HNO₃ равно 115 кал.

Расход тепла:

$$\begin{array}{l} \text{Нагревание кислоты} \dots\dots\dots 1042 \cdot 0,49 \cdot 130 = 66\,400 \text{ кал} \\ \text{Испарение кислоты} \dots\dots\dots 1\,000 \cdot (15 + 42 \cdot 54) = 137\,700 \text{ "} \end{array}$$

14) Расход тепла для нагревания денитрированной серной кислоты

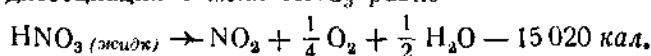
Принимаем, что денитрированная серная кислота выходит из колонны с температурой 165°. Теплоемкость 68%-ной серной кислоты равна 0,482 кал/кг.

Расход тепла для нагревания кислоты

$$1,368 \cdot x \cdot 0,482 \cdot 165 = 108,6x \text{ кал.}$$

15) Расход тепла на диссоциацию азотной кислоты и на нагревание продуктов диссоциации

Тепло диссоциации 1 моля HNO_3 равно



Всего расход тепла на диссоциацию

$$0,49 \cdot 15\,020 = 7\,360 \text{ кал.}$$

Расход тепла на нагревание продуктов диссоциации до 130°

$$\begin{array}{l} \text{NO}_2 \dots\dots\dots 0,49 \cdot 8,8 \cdot 130 = 560 \text{ кал} \\ \text{O}_2 \dots\dots\dots 0,12 \cdot 6,9 \cdot 130 = 110 \text{ "} \\ \hline \text{Всего} \dots\dots\dots 670 \text{ кал} \end{array}$$

16) Полный расход тепла в колонне

Принимаем, что потеря тепла в окружающее пространство составляет 10% от прихода тепла или

$$(83,4x + 27\,100 + 684y) 0,10 = 8,3x + 68y + 2\,710.$$

Полный расход тепла в колонне

$$90\,300 + 66\,400 + 137\,700 + 108,6x + 7\,360 + 670 + 8,3x + 2\,710 + 68y = 305\,140 + 116,9x + 68y.$$

17) Определение x и y

Приравняв приход и расход тепла, получим уравнение

$$83,4x + 684y + 27\,100 = 116,9x + 68y + 305\,140$$

или

$$33,5x + 278\,040 = 616y. \quad (6)$$

Решаем это уравнение совместно с уравнением баланса воды в ко-

(а).

Получим

$$x = 4\,610$$

$$y = 702$$

18) Материальный баланс процесса концентрирования

1а 1 т моногидрата HNO_3 :

Приход:

Слабой азотной кислоты	2062 кг
Концентрированной серной кислоты	4 610 »
Пара	702 »

Всего . . . 7 374 кг

Расход:

Концентрированной азотной кислоты	1 042 кг
Денитрированной серной кислоты	6 308 »
Нитрозных газов	26 »

Всего . . . 7 376 кг

19) Расходные коэффициенты

На 1 т получаемой азотной кислоты (моногидрата) расходуется

Серной кислоты 93%	4,6 т
или » » (моногидрата)	4,3 »
Пара	0,7 »

20) Тепловой баланс процесса концентрирования

На 1 т моногидрата HNO_3

Приход тепла:

Тепло разбавления серной кислоты	$75,9 \cdot 4 610 = 350 000$ кал
» приносимое серной кислотой	$7,46 \cdot 4 610 = 34 400$ »
» » азотной »	27 100 »
» » паром	$684 \cdot 702 = 480 300$ »

Всего . . . 891 800 кал

Расход тепла:

Тепло изменения концентрации HNO_3	90 300 кал
» для нагревания азотной кислоты	66 400 »
» » испарения »	137 700 »
» » нагревания денитрированной серной кислоты	$108,6 \cdot 4 610 = 501 000$ »
» диссоциации HNO_3	7 300 »
» нагревания продуктов диссоциации	700 »
Потеря тепла в окружающее пространство	88 600 »

Всего . . . 892 000

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Эпштейн, Синтетическая азотная кислота, 1933
2. P. Pascal, Synthesis et Catalysis Industrielles, 1927

Таблица I

Теплосодержание 1 граммолекулы различных газов при различных температурах

(В малых калориях)

В. Е. Грум-Гржимайло, Пламенные печи

t°	O ₂	H ₂ , CO, N ₂	H ₂ O, H ₂ S	CO ₂ , SO ₂	CH ₄	Воздух
100	693	673	810	912	1 038	677
200	1 395	1 355	1 630	1 893	2 196	1 363
300	2 106	2 046	2 461	2 926	3 474	2 059
400	2 826	2 746	3 305	4 009	4 872	2 763
500	3 555	3 455	4 162	5 139	6 390	3 476
600	4 293	4 173	5 036	6 311	8 028	4 198
700	5 040	4 900	5 928	7 519	9 786	4 929
800	5 796	5 636	6 842	8 759	11 664	5 670
900	6 561	6 381	7 781	10 027	13 662	6 419
1 000	7 335	7 135	8 750	11 317	15 780	7 177
1 100	8 118	7 898	9 753	12 625	18 018	7 944
1 200	8 910	8 670	10 795	13 945	20 376	8 720
1 300	9 711	9 451	11 881	15 275		9 506
1 400	10 521	10 241	13 019	16 607		10 300
1 500	11 340	11 040	14 212	17 938		11 103
1 600	12 168	11 848	15 470	19 269		11 915
1 700	13 005	12 665	16 801	20 640		12 736
1 800	13 851	13 491	18 209	22 014		13 567
1 900	14 706	14 326	19 707	23 391		14 406
2 000	15 570	15 170	21 300	24 770		15 254
2 100	16 443	16 023	22 999	26 147		16 111
2 200	17 325	16 885	24 806	27 526		16 977
2 300	18 216	17 756	26 756	28 902		17 853
2 400	19 116	18 636	28 836	30 276		18 737
2 500	20 025	19 525	31 062	31 650		19 630
2 600	20 943	20 423	33 436	33 033		20 532
2 700	21 870	21 330	36 018	34 385		21 443
2 800	22 806	22 246	38 752	35 770		22 364

Теплосодержание 1 граммолекулы различ
H. Taylor [Ing. Eng.

t°C	H ₂		O ₂		N ₂		CO	
	H	Δ	H	Δ	H	Δ	H	Δ
0	0	693	0	707	0	685	0	688
100	693	695	707	728	685	701	688	705
200	1 388	700	1 435	749	1 386	716	1 393	722
300	2 088	703	2 184	767	2 102	729	2 115	737
400	2 791	707	2 951	784	2 831	744	2 852	752
500	3 498	712	3 735	800	3 575	756	3 604	766
600	4 210	718	4 535	814	4 331	769	4 370	779
700	4 928	724	5 349	826	5 100	779	5 149	791
800	5 652	731	6 175	837	5 879	791	5 940	802
900	6 383	738	7 012	847	6 670	801	6 742	812
1 000	7 121	745	7 859	854	7 471	810	7 554	821
1 100	7 866	754	8 713	861	8 281	819	8 375	830
1 200	8 620	763	9 574	865	9 100	826	9 205	836
1 300	9 383	772	10 439	869	9 926	835	10 041	844
1 400	10 155	782	11 308	870	10 761	841	10 885	849
1 500	10 937	793	12 178	871	11 602	846	11 734	854
1 600	11 730	804	13 049	869	12 448	852	12 588	857
1 700	12 534	815	13 918	867	13 300	857	13 445	860
1 800	13 349	828	14 785	861	14 157	860	14 305	862
1 900	14 177		15 646		15 017		15 167	

ных газов при различных температурах

Chem., 26, 470 (1934))

CO ₂		CH ₄		H ₂ O		NH ₃		NO	
Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ	Н	Δ
0	935	0	873	0	791	0	864	0	692
935	1 001	873	1 020	791	822	864	939	692	715
1 936	1 064	1 893	1 160	1 613	852	1 803	1 013	1 407	731
3 000	1 120	3 053	1 291	2 465	880	2 816	1 081	2 138	749
4 120	1 172	4 344	1 412	3 345	908	3 897	1 149	2 887	764
5 292	1 220	5 756	1 528	4 253	936	5 046	1 209	3 651	781
6 512	1 261	7 284	1 633	5 189	968	6 255	1 268	4 432	793
7 773	1 299	8 917	1 731	6 152	989	7 523	1 324	5 225	807
9 072	1 331	10 648	1 821	7 141	1 014	8 847	1 379	6 032	818
10 403	1 358	12 469	1 901	8 155	1 039	10 226	1 425	6 850	825
11 761	1 381	14 370	1 978	9 194	1 064	11 651	—	7 675	836
13 142	1 397	16 343	2 037	10 258	1 086	—	—	8 511	843
14 539	1 411	18 380	2 094	11 344	1 109	—	—	9 354	—
15 950	1 418	20 474	2 141	12 453	1 132	—	—	—	—
17 368	1 420	22 615	2 178	13 585	1 153	—	—	—	—
18 788	1 418	24 793	2 210	14 738	1 173	—	—	—	—
20 206	1 410	27 003	2 233	15 911	1 194	—	—	—	—
21 616	1 399	29 236	2 246	17 105	1 213	—	—	—	—
23 015	1 380	31 482	2 251	18 318	1 231	—	—	—	—
24 395	—	33 733	—	19 549	—	—	—	—	—

Приведенные в таблице IА теплосодержания Н вычислены, исходя из уравнений для истинных молекулярных теплоемкостей, выведенных Bryant (Ing. Chem., 25, 820, (1933). Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{Для } \text{H}_2 \quad C_p &= 6,88 + 0,000066 T + 0,000000279 T^2 \\ \text{» } \text{O}_2 \quad C_p &= 6,26 + 0,002746 T - 0,000000770 T^2 \\ \text{» } \text{N}_2 \quad C_p &= 6,30 + 0,001819 T - 0,000000345 T^2 \\ \text{» } \text{CO} \quad C_p &= 6,25 + 0,002091 T - 0,000000459 T^2 \\ \text{» } \text{CO}_2 \quad C_p &= 6,85 + 0,008533 T - 0,000002475 T^2 \\ \text{» } \text{CH}_4 \quad C_p &= 3,38 + 0,017905 T - 0,000004188 T^2 \\ \text{» } \text{H}_2\text{O} \quad C_p &= 6,89 + 0,003283 T - 0,000000343 T^2 \\ \text{» } \text{NH}_3 \quad C_p &= 5,92 + 0,008963 T - 0,000001764 T^2 \\ \text{» } \text{NO} \quad C_p &= 6,21 + 0,002435 T - 0,000000612 T^2 \end{aligned}$$

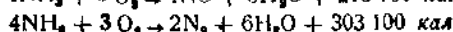
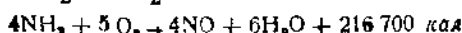
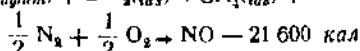
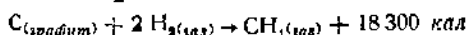
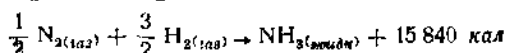
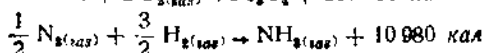
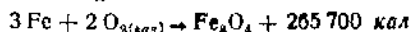
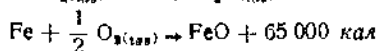
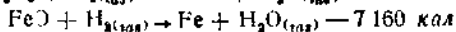
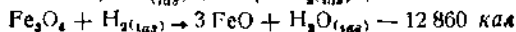
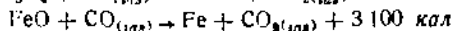
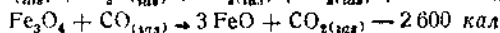
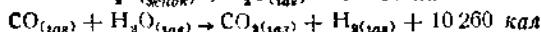
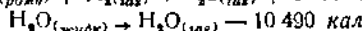
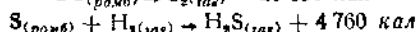
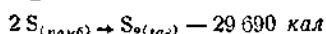
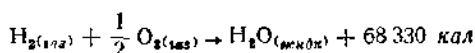
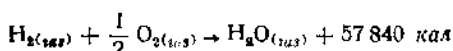
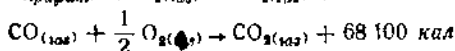
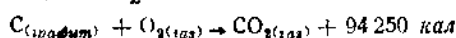
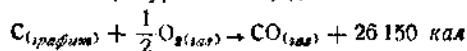
Таблица IА является более точной, чем таблица I. Разности Δ, или увеличения теплосодержаний при повышении температуры на 100°, приведены для целей интерполяции.

Таблица II

Теплоты реакций

Теплоты соответствуют состояниям реагирующих веществ, указанным в уравнениях

Температура -25° С; давление 1 ат.



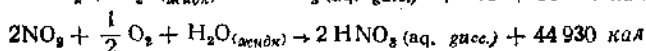
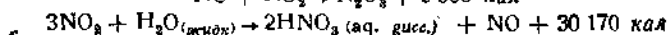
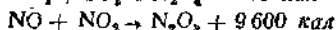
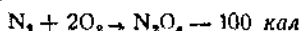
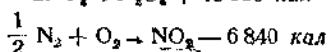
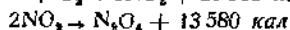


Таблица III

Упругость насыщенного водяного пара

$t^\circ \text{ C}$	$P, \text{ мм}$	$t^\circ \text{ C}$	$P, \text{ мм}$	$t^\circ \text{ C}$	$P, \text{ мм}$	$t^\circ \text{ C}$	$P, \text{ мм}$	$t^\circ \text{ C}$	$P, \text{ мм}$
0	4,57	55	117	70	233	82	385	94	611
5	6,51	60	149	71	244	83	400	95	634
10	9,14	61	156	72	254	84	416	96	657
15	12,7	62	163	73	265	85	433	97	682
20	17,4	63	171	74	277	86	450	98	707
25	23,5	64	179	75	289	87	468	99	733
30	31,5	65	187	76	301	88	487	100	760
35	41,8	66	196	77	314	89	506	101	788
40	54,9	67	205	78	327	90	525	102	816
45	71,4	68	214	79	341	91	546	103	845
50	92,1	69	223	80	355	92	567	104	875
—	—	—	—	81	370	93	588	105	906
—	—	—	—	—	—	—	—	110	1075

Таблица IV

Некоторые величины, часто встречающиеся при расчетах

Объем, занимаемый 1 *молем* идеального газа при 0° 760 мм 22,4 л

Число молей в 1 м³ идеального газа при 0° и 760 мм 44,64

Газовая постоянная R 1,9885 кал/град

Газовая постоянная R 82,07 см³·атм/град

Воздух содержит 21% O_2 и 79% N_2

В воздухе отношение $\text{N}_2/\text{O}_2 =$ 3,76

Пересчет десятичных логарифмов в натуральные:

$$\ln(\dots) = x \log(\dots); \quad x = 2,3026; \quad \log x = 0,36222$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	4
Часть I. Производство синтетического аммиака	
Глава первая. Получение генераторного и водяного газов	7
I. Расчет генераторного газа	—
II. Расчет водяного газа	14
А. Горячее дутье	15
Б. Холодное дутье	19
Глава вторая. Конверсионный метод получения азотоводородной смеси из полуводяного газа	26
I. Расчет процесса конверсии	28
II. Очистка сырого конвертированного газа	41
Глава третья. Получение водорода из водяного газа железо-паровым методом	52
Глава четвертая. Синтез аммиака	74
Часть II. Производство азотной кислоты	
Глава первая. Контактное окисление аммиака	95
Глава вторая. Реакции окисления окиси азота	111
Глава третья. Реакции абсорбции нитрозных газов	152
Глава четвертая. Расчеты абсорбции нитрозных газов:	172
I. Абсорбция под атмосферным давлением	—
II. Абсорбция под повышенным давлением	189
III. Тепло, выделяющееся при абсорбции нитрозных газов	195
Глава пятая. Концентрирование азотной кислоты:	199
I. Дистилляция водных растворов азотной кислоты	—
II. Концентрирование азотной кислоты при помощи серной	202
Приложения	211

Редактор Г. Л. Натансон.

Техредактор П. В. Погодкин.

Поступило к печати с матриц 25 апреля 1931 г. Формат 62×94. Уполном. Главл. № В — 1067.
Тираж 400 экз. Количество бум. листов 68 1/4 и 3 экз. Печатных знаков в 1 бум. листе 10000.
Изд. № 721. Заказ № 2282, авторск. л. 19.

Список важнейших замечанных опечаток
в книге В. А. Каржавина „Расчеты по технологии связанного азота“.

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
	6	$C_0^A - t_1 \cdot t_1$	$C_0^A - t_1 \cdot t_1$
	9	H_2O_2	H_2O
	9	= 2,778 моля на 1 моль газа.	= 2,778 моля. На 1 моль газа
пр. 3	10	$x = 0,741$ моля	$x = 0,741$ моля
4	12	4 950 кал	4 960 кал
	15	91,898 »	10,898 »
7	31	$(x - 0,018)$	$(x - 0,818)$
14	33	$\log K = \frac{2059,0}{T} + \dots$	$\log K = - \frac{2059,0}{T} + \dots$
15	35	Пропущен заголовок 34 строка перед абзацем	23) Температура газов до реакции
19	41	Применяя...	
26	41	Расходуется воды: 28,0 »	Расходуется воды:
28	42	25 890	255 900
41	47	50,8	30,5
52	80	4,5	4,0
74	102	$\frac{10}{T}$	$\frac{10^4}{T}$
95	111	$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O$	$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$
111	133	40,0	90,0
152	164	- 3,17	+ 3,1
172			
189			
195			
199			
202			
211			

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
158 плохо тиснуто	13 снизу	$\beta = \frac{P'_{NO_2} + 2P'_{N_2O_4} - (P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4})}{P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}}$	$\beta = \frac{P_{NO_2} + 2P'_{N_2O_4} - (NO_2 + 2P_{N_2O_4})}{P_{NO_2} + 2P'_{N_2O_4}}$
185	табл. 31, 5 снизу, 5 графа	2,08	2,98
198	1 сверху	4,20	2,40

Всего 20 опечаток; из них: 10 редакторских и авторских, 4 корректорских и 6 опечаток 16-й типографии ОГИЗ.